P
Chem Phys
I

STORAGE

LIBRARY
JUN 14 1910
UNIVERSITY OF TORONTO

ION

Zeitschrift für Electronik, Atomistik, Ionologie, Radioactivität und Raumchemie.

In Verbindung mit

Sv. Arrhenius-Stockholm, J. W. Brühl-Heidelberg, Bertram B. Boltwood-New Haven, G. Bruni-Padua, Mdme Curie-Paris, E. Goldstein-Berlin, J. H. vant Hoff-Berlin, John Joly-Dublin, Vd. Kurbatov-St. Petersburg, Willy Marckwald-Berlin, Aug. Righi-Bologna, A. Reychler-Brüssel, The Svedberg-Upsala, Paul Walden-Riga, A. Werner-Zürich

herausgegeben

von

Charles H. Walter.

Vol. II No. 2.

Ausgegeben im Mai 1910.

Bemerkungen der Redaktion.

„Ion" erscheint zwanglos in Heften von ca. 80 Seiten Umfang.

Alle die Redaktion betreffenden Correspondenzen, Separata, Recensionsexemplare werden direkt an die Adresse:

„ION", 22, Douglas Road, Canonbury, London N, England

erbeten.

Es wird gebeten, alle Manuskripte in deutlicher Schrift zu senden; in fremden Sprachen zur Publikation eingehende Beiträge werden auf Kosten des Einsenders übersetzt und wird die Druckseite mit ca. 3 Mark berechnet.

Separatabzüge werden 50 Stück franko und unberechnet geliefert.

Beiträge werden mit 48 Mark pro Druckbogen Text nach Bandabschluss honoriert.

Der Herausgeber übernimmt keine Verantwortlichkeit für Inhalt und Reihenfolge im Abdruck der eingehenden Arbeiten.

BERICHT ÜBER DIE TRIBOLUMINESZENZ.

Von *Max Trautz.*

1. Historische Bemerkungen.

Daß beim Reiben, Kratzen, Zerstoßen, Zerbrechen mancher festen Körper ein Leuchten auftritt, ist eine sehr alte Beobachtung. Lange Zeit und auch jetzt noch vielfach hat man alle diese Erscheinungen, die in Lichtentwicklung bei mechanischer Einwirkung auf feste Körper bestehen, unter dem Namen Tribolumineszenz zusammengefaßt. Dies ist unzweckmäßig (z. T. auch unrichtig), denn ein großer Teil davon ist anderen, z. T. schon früher geprägten Sammelbegriffen unterzuordnen. Doch gibt es andrerseits auch eine wohl abgegrenzte Gruppe von Erscheinungen, bei denen dies nicht möglich ist, die einander außerordentlich ähnlich sind und die man zweckmäßig nunmehr als Tribolumineszenz-Phänomene zusammenfaßt.

Sie wurden von den Glühphänomenen, die man an festen Körpern auch durch rein mechanische Einwirkung erzeugen kann und die in den Steinschleifereien einen prächtigen Anblick bieten, zum ersten Mal geschieden in der grundlegenden Arbeit von *E. Wiedemann*[63]) aus dem Jahr 1888, worin der Name Tribolumineszenz für das in Rede stehende Gebiet vorgeschlagen wurde. Die von *H. Rose*[50]) 1841 entdeckte Eigenschaft gewisser Präparate, mit der Zeit ihre Tribolumineszenz-Fähigkeit mehr und mehr einzubüßen, die sogenannte temporäre Tribolumineszenz wurde 1895 von *W. J. Pope*[72]) näher untersucht. Er fand auch, daß piëzoelektrische Erregbarkeit im engeren Sinn, also Hemiëdrie oder Hemimorphie nicht vorhanden zu sein brauchen, damit ein Stoff tribolumineszent ist, und ferner, daß die Inaktivierung, der Verlust der Tribolumineszenz-Fähigkeit nicht von einer Änderung der optischen Eigenschaften der betreffenden Kristalle begleitet zu sein braucht. Diese zwei Tatsachen sind von großer Wichtigkeit für die Erklärung der Tribolumineszenz. Im selben Jahr, wo diese wichtige Arbeit erschien, entdeckte *E. Bandrowski*[66]), daß bei plötzlicher kristallinischer Fällung gewisser Salze ein Lichtschimmer sich zeigt, die sog. Fällungslumineszenz, die wahrscheinlich auch als Tribolumineszenz niederfallender Kristalle anzusehen ist. Außerdem wies *A. Andreocci*[70], [71], [82]) darauf hin, daß die von ihm untersuchten Santoninderivate in hohem Maße die Erscheinungen der Unterkühlbarkeit und Übersättigung zeigten. Die große Verbreitung der Tribolumineszenz zeigte *L. Tschugaeff*[86]) 1901, indem er sie an über 500 chemischen Verbindungen nachwies. Dabei fand er, daß sie in einem gewissen Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Stoffe steht. Anorganische Stoffe waren selten, aliphatische häufiger, aromatische am häufigsten tribolumineszent. In der Erkenntnis genetischer Einflüsse war es von Belang, namentlich was temporär tribolumineszente Kristalle anbetrifft, daß *Trautz* und *Schorigin*[107]) den Nachweis führten, daß das Leuchten bei der Kristallisation, die Kristallolumineszenz, eine spontan erregte Tribolumineszenz sei. Dabei zeigten sich erhebliche Widersprüche gegen die Ergebnisse Tschugaeffs und auch der neuen Resultate untereinander, die durch die Versuchsergebnisse von *D. Gernez*[115]) noch bekräftigt wurden. Sie zeigten, daß Tribolumineszenz sehr oft keine Eigenschaft bestimmter Stoffe, sondern nur individuell vorliegender Proben davon ist und von der Entstehungsweise dieser Proben im höchsten Maße abhängt.

Im folgenden wird möglichst vollständig die Literatur des Gebiets angeführt. Dabei sei betont, daß in den Abhandlungen noch bis in die neueste Zeit sehr oft

keinerlei Scheidung dessen, was wir Tribolumineszenz nennen wollen, und anderen Phänomenen durchgeführt ist.

Leider sind mir nicht alle die zitierten Abhandlungen im Original zugänglich gewesen.

Literatur.

[1]) *Ch. Mentzel.* Lapis Bonon. In obscuro lucens. Bielefeldiae. (1675)
[2]) *R. Boyle.* Opera varia Genevae. Vol. I. S. 153—168. (1680)
[3]) *J. Bernouilli et J. Cassini.* Hist. de l'acad. roy. d. sc. Paris. S. 1—3. (1707)
[4]) *F. Hauksbee.* Phys. mech. exper. on various subjects. London. R. Brugis. S. 194. (1709)
[5]) *W. Homberg.* Mém. de l'acad. roy. de Paris. S. 445—448. (1730)
[6]) *P. van Muschenbroek.* Tent. experim. natural. captor. in acad. del cimento. Lugduni Batavor. apud H. Verbeck. Pars II. S. 185. (1731)
[7]) *Ch. F. du Fay.* Hist. de l'acad. roy. de Paris. Mém. S. 347—372. (1735)
[8]) *J. F. Henkel.* Kleine miner. u. chem. Schriften. Dresden u. Leipzig. S. 99. (1744)
[9]) *F. Hofmann.* Erfahr. v. Leucht. d. Scharfenberger Blende. Hamb. Mag. S. 288. 441. (1750)
[10]) *J. H. Pott.* Chem. Untersuch. 2. Aufl. Forts. S. 39. Berlin. Voss. (1757)
[11]) *B. Wilson.* A Series of exper. relat. to phosphori. London. S. 92. (1775)
[12]) *H. F. Delius.* Crells neues chem. Arch. *3.* S. 265—267. (1785)
[13]) *Schönwald.* Crells chem. Ann. *2.* S. 50. (1786)
[14]) *Pickel.* Taschenbuch f. Scheidekünstler u. Apotheker. Weimar. S. 55. (1787)
[15]) *J. A. Giobert.* Journ. de phys. *36.* S. 256. (1788)
[16]) *J. A. Giobert.* Rozier obs. s. la phys. *36.* S. 256—262. (1790)
[17]) *D. de Dolomieu.* Rozier observ. s. la phys. *39.* S. 3—10. (1791)
[18]) *Schiller.* Taschenbuch f. Scheidekünstler u. Apotheker. Weimar. S. 54. (1791)
[19]) *Razoumowski* nach *Wedgewood.* Phil. Trans. 1792. I. S. 28—47. (1792)
[20]) *De Saussure fils.* Rozier observ. s. la phys. *40.* S. 160—173. (1792)
[21]) *Th. Wedgewood.* Phil. Trans. 1792. I. S. 28—47. 270—282. (1792)
[22]) *De Bournon.* Phil. Trans. 1802. II. S. 233—326. (1802)
[23]) *J. Ph. Dessaignes.* Delaméth. J. de phys. *68.* S. 444—467. 69. S. 5—35. (1809)
[24]) *J. Ph. Dessaignes.* Delaméth. J. de phys. *73.* S. 41—53. (1811)
[25]) *P. Heinrich.* Die Phosphoreszenz der Körper. Nürnberg. (1811—1820)
[26]) *J. Ph. Dessaignes.* Delaméth. J. de phys. *74.* S. 101—120. 173—193. (1812)
[27]) *C. H. Pfaff.* Schweiggers J. f. Chem. u. Phys. *15.* S. 275—276. (1815)
[28]) *K. W. Scheele.* Schwed. Abh. *34.* S. 194.
[29]) *Callaud d'Annecy.* Répert. de Pharm. *16.* S. 177.
[30]) *Kastner.* Repert. f. Pharm. *12.* S. 428—429. (1821)
[31]) *Sager.* Arch. d. Apoth.-Ver. i. nördl. Deutschl. v. R. Brandes. *36.* S. 274. (1822—1831)
[32]) *J. Hart.* Schweiggers J. f. Chem. u. Phys. *39.* S. 251—254. (1823)
[33]) *J. S. C. Schweigger.* J. f. Chem. u. Phys. *39.* S. 231—250. (1823)
[34]) *Döbereiner.* J. f. Chem. u. Phys. *41.* S. 221—222. (1824)
[35]) *H. W. Büchner.* J. f. Chem. u. Phys. *41.* S. 222—239. (1824)
[36]) *J. C. S. Schweigger.* J. f. Chem. u. Phys. *40.* S. 22—24. (1824)
[37]) *Dumas* u. *Pelletier.* J. f. Chem. u. Phys. *40.* S. 84—85. (1824)
[38]) *F. Goebel.* J f. Chem. u. Phys. *40.* S. 257—258. (1824)
[39]) *J. C. S. Schweigger.* J. f. Chem. u. Phys. *40.* S. 271—279. (1824)

4
[40]) *Herrmann.* Jahrb. f. Chem. u. Phys. *40.* S. 75. (1824)
[41]) *F. Woehler.* Jahresb. *4.* S. 44. (1825)
[42]) *J. Berzelius.* Jahresb. *5.* S. 41. (1826)
[43]) *Jonas.* Arch. d. Apoth.-Ver. i. nördl. Deutschl. v. R. Brandes. *17.* S. 251.
[44]) *M. Wyrouboff.* Bull. de la soc. minér. de France. *6.* S. 61.
[45]) *Pontus.* Journ. des sciences phys. et chim. de M. de Fontenelle. (1833)
[46]) *H. Rose.* Pogg. Ann. *35.* S. 481. (1835)
[47]) *Ad. Pleischl.* Baumgartners Z. f. Phys. *3.* S. 220—222. (1835)
[48]) *E. Stieren.* Pharm. Centralblatt. 1836. S. 400. (1836)
[49]) *R. Böttger.* Lieb. Ann. *33.* S. 342. (1840)
[50]) *H. Rose.* Pogg. Ann. *52.* S. 443—585. (1841)
[51]) *J. Schneider.* Pogg. Ann. *96.* S. 282—287. (1855)
[52]) *F. Penny.* Phil. Mag. (4). *10.* S. 401—406. (1855)
[53]) *E. Becquerel.* Ann. chim. et phys. (3). *55.* S. 5—119. (1859)
[54]) *T. L. Phipson.* C. R. *50.* S. 316—317. (1860)
[55]) *Tuson.* Chem. News. Aug. (1860)
[56]) *v. Reichenbach.* Pog. Ann. *112.* S. 459. (1861)
[57]) *E. Becquerel.* La Lumière, ses causes et ses effets. Paris. Didot frères. (1867)
[58]) *T. L. Phipson.* Phosphorescence. London. 2. thous. (1870)
[59]) *J. Nöggerath.* Pogg. Ann. *150.* S. 325—331. (1873)
[60]) *H. C. Lewis.* Science. *3.* S. 267. (1884)
[61]) *F. Krafft.* Ber. d. D. Chem. Ges. *21.* S. 2265—2271. (1888)
[62]) *O. Lehmann.* Molekularphysik. I. S. 217. (1888)
[63]) *E. Wiedemann.* Pogg. Ann. *34.* S. 449. (1888)
[64]) *J. Reuland.* Ber. d. D. Chem. Ges. *22.* S. 3011—3019. (1889)
[65]) *P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi.* Gazz. chim. *22.* I. S. 1—55. (1892)
[66]) *E. Bandrowski.* Z. f. phys. Chem. *15.* S. 323. (1894)
[67]) *G. Wiedemann.* Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. II. S. 390—443. (Abschnitt von Hankel verfaßt.) (1894)
[68]) *E. Bandrowski.* Z. f. phys. Chem. *17.* S. 256. (1895)
[69]) *E. Wiedemann* u. *G. C. Schmidt.* Wied. Ann. *54.* S. 604—625. (1895)
[70]) *A. Adreocci.* Gazz. chim. *25.* I. S. 452—568. (1895)
[71]) *A. Adreocci.* Atti d. Reale Accad. dei Lincei. (5a) *2.* S. 68. (1895)
[72]) *W. J. Pope.* Trans. Chem. Soc. *67.* S. 985—990. (1895)
[73]) *W. J. Pope.* Zeitschr. f. Kristallogr. *25.* S. 567—571. (1896)
[74]) *W. Arnold.* Zeitschr. f. Kristallogr. *27.* S. 92—93. (1896)
[75]) *F. Newall.* Cambr. Proc. *9.* S. 295—302. (1896)
[76]) *L. Brugnatelli.* Zeitschr. f. Kristallogr. *27.* S. 78—90. (1897)
[77]) *M. Roloff.* Zeitschr. f. phys. Chem. *26.* S. 337—361. (1898)
[78]) *J. Burke.* Nature. *58.* S. 533. (1898)
[79]) *J. Burke.* Rep. Brit. Ass. S. 810. (1898)
[80]) *W. J. Pope.* Nature. *59.* S. 618—619. (1899)
[81]) *Th. Steel.* Nature. *59.* S. 295—296. (1899)
[82]) *A. Andreocci.* Gazz. chim. *29.* I. S. 516—519. (1899)
[83]) *F. Richarz.* Ber. d. natw. Ver. zu Greifswald. Febr. (1899)
[84]) *A. S. Herschel.* Nature. *60.* S. 29. (1899)
[85]) *H. Decker.* Ber. d. D. Chem. Ges. *33.* S. 2277—2278. (1900)

[86]) *L. Tschugaeff.* Ber. d. D. Chem. Ges. *34.* S. 1820. (1901)
[87]) *J. Dewar.* Proc. Roy. Soc. *68.* S. 360—366. (1901)
[88]) *H. Becquerel.* C. R. *133.* S. 199—201. (1901)
[89]) *J. Precht.* Phys. Z. *3.* S. 457—459. (1902)
[90]) *Rinne.* Centralbl. f. Miner. 1902. S. 262—266. (1902)
[91]) *H. Church.* Chem. News. *85.* S. 276. (1902)
[92]) *H. Kayser.* Handb. d. Spektroskopie. II. S. 213. IV. (1902)
[93]) *G. Schwarz.* Fortschr. d. Phys. *59.* 2. S. 452. (1903)
[94]) *H. Becquerel.* C. R. *137.* S. 629—634. (1903)
[95]) *Th. Tommasina.* C. R. *137.* S. 745—747. (1903)
[96]) *C. S. St. Webster.* Chem. News. *88.* S. 83. (1903)
[97]) *W. Trenkle.* Ber. d. natw. Ver. zu Regensburg. (1903—1904)
[98]) *W. G. Levison.* Science. (2). *19.* S. 826—827. Fortschr. d. Phys. *60.* 2. S. 559. (1904)
[99]) *P. Höring.* Ber. d. D. Chem Ges. *37.* S. 1556. (1904)
[100]) *H. Baumhauer.* Phys. Z. *5.* S. 289. (1904)
[101]) *M. Seddig.* Z. f. wiss. Phot. *2.* S. 292—294. (1904)
[102]) *E. P. Perman.* Nature. *70.* S. 424. (1904)
[103]) *R. Schenck* u. *F. Mihr.* Ber. d. D. Chem. Ges. *37.* S. 3464—3467. (1904)
[104]) *M. Trautz.* Z. f. Elektrochemie. S. 594. Z. f. wiss. Phot. *2.* S. 217—223. (1904)
[105]) *L. Tschugaeff.* Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. *36.* S. 1245—1253. (1904)
[106]) *L. Tschugaeff.* Abstr. Journ. Chem. Soc. *3.* 1905. S. 132. (1905)
[107]) *M. Trautz* u. *P. Schorigin.* Z. f. wiss. Phot. *3.* S. 80—90. (1905)
[108]) *P. Schorigin.* Die Lichterscheinungen während der Kristallisation und die temporäre Tribolumineszenz. Inaug.-Diss. Freiburg i. B., Speyer u. Kärner. (1905)
[109]) *M. Trautz.* Z. f. phys. Chem. *53.* S. 1—115. (1905)
[110]) *M. Guinchant.* C. R. *140.* S. 1101—1170. (1905)
[111]) *D. Gernez.* C. R. *140.* S. 1134. 1234. (1905)
[112]) *W. Wernadsky.* Bull. Acad. St. Pétersbourg. 1906. S. 49. (1906)
[113]) *A. Karl.* C. R. *144.* S. 841—843. (1907)
[114]) *A. Karl.* C. R. *146.* S. 1104—1106. (1908)
[115]) *D. Gernez.* Ann. de chim. et de phys. (8). *15.* S. 516—556. (1908)
[116]) *M. Trautz.* Phys. Z. *10.* S. 255—258. (1909)
[117]) *B. Lindener.* Bull. Acad. St. Pétersburg. 1909. S. 981—986. (1909)

2. Allgemeiner Teil.

Definition von Tribolumineszenz und Abtrennung ähnlicher Erscheinungen.

Sendet ein Körper von bestimmter Temperatur Strahlung irgendwelcher Schwingungszahl aus, so tut er dies entweder infolge der ihm eigenen Temperatur allein — dann heißt die Strahlung reguläre oder reine Temperaturstrahlung — oder es spielen sich in dem Körper oder in seiner Umgebung nicht rein thermische Vorgänge ab, denen die Strahlungsenergie entstammt. So können mechanische, elektrische oder chemische Vorgänge stattfinden, die sich an der Erzeugung der Strahlung beteiligen, mit deren Änderung sich also die Art der Strahlung verändert. Sie werden allmählich aufhören, wenn wir den Körper völlig von der Außenwelt abschließen. Er wird sich dann noch

eine Zeit lang verändern, schließlich aber in einen Ruhezustand übergehen. Da alsdann in seinem Gehäuse weder mechanische, noch elektrische, noch chemische Veränderungen vor sich gehen — in summa verändert sich überhaupt nichts mehr darin — so muß auch die Strahlung in dem Raum stationär geworden sein. Ihre Beschaffenheit hängt dann bloß noch ab von der Natur des Mediums, worin sie sich bewegt, und von der Temperatur der Körper, die sie aussenden, nicht aber von ihrer sonstigen Beschaffenheit. Dann liegt reine Temperaturstrahlung vor. Für sie und nur für sie gilt das thermodynamische Grundgesetz der Strahlung, das Kirchhoffs Namen trägt. Es enthält verschiedene Teilsätze, von denen manche auch für andere Strahlung gelten können. Das ausschließlich die reine Temperaturstrahlung kennzeichnende läßt sich in die Worte fassen:

Das Emissionsvermögen jedes Körpers für Strahlung beliebiger Schwingungszahl dividiert durch sein Apsorptionsvermögen für Strahlung derselben Schwingungszahl hängt nur ab von seiner Temperatur und dem Medium, worein die Strahlung emmittiert wird, nicht aber von der Natur des Körpers.

Das Emissionsvermögen definiert man als die von der Flächeneinheit nach außen in der Zeiteinheit emittierte Strahlungsenergie.

Das Absorptionsvermögen ist das Verhältnis der vom Körper aufgenommenen in Wärme verwandelten Strahlungsenergie zu der insgesamt einfallenden. Es ist also für einen vollkommen absorbierenden Körper = 1. Dieser absorbiert die ganze auf ihn einfallende Energie. Man nennt ihn auch wohl vollkommen schwarz. Er muß also nach dem Kirchhoffschen Gesetze unter allen Körpern gleicher Temperatur in jedem Spektralbereich die größtmögliche Intensität der reinen Temperaturstrahlung aufweisen. Nimmt man nun die physiologische Erfahrungstatsache hinzu, daß ein schwarzer Körper in Luft dem menschlichen Auge erst dann sichtbar wird, wenn seine Temperatur mindestens 360° C. beträgt, so folgt, daß überhaupt kein Körper von tieferer Temperatur sichtbare Temperaturstrahlung aussenden kann.

Es gibt Körper, denen man keine bestimmte Temperatur mehr zuschreiben kann, z. B. ein turbulent strömendes Gas oder ein sehr rasch explodierendes Gas; wo aber ein Körper Temperatur hat, da sendet er mindestens u. a. reine Temperaturstrahlung aus. Seine Emission besteht nur aus reiner Temperaturstrahlung, wenn sein Emissionsvermögen dividiert durch sein Absorptionsvermögen gleich dem Emissionsvermögen eines vollkommen schwarzen Körpers von gleicher Temperatur im selben Medium ist.

Oftmals kommt es aber vor, daß sich darüber noch andere Strahlung lagert, für die die oben gegebene Form des Kirchhoffschen Satzes nicht gilt. Jede derartige Strahlung bezeichnet man nach E. Wiedemanns Vorschlag als Lumineszenz oder auch als irreguläre Strahlung. Körper, die sie aussenden, heißen allaktin im Gegensatz zu den bisher betrachteten thermaktinen.

Ein Körper kann lumineszieren, ohne daß seine Emission die des gleichtemperierten schwarzen Körpers erreicht. Er kann auch lumineszieren, wenn seine Emission die des schwarzen Körpers übertrifft. Findet dies unterhalb etwa 360° C. statt, liegt die Strahlung im sichtbaren Spektrum und ist sie intensiv genug, so kann man davon Gebrauch machen, daß thermaktine Körper unterhalb etwa 360° C. keine sichtbare Eigenstrahlung haben. Ist nämlich (unter 360° C.) die Eigenstrahlung eines Körpers sichtbar, so beweist dies, daß er lumineszieret. In anderen Temperaturgebieten oder Spektralgebieten Lumineszenz nachzuweisen, erfordert quantitative Anwendung des Kirchhoffschen Gesetzes und fast stets komplizierte Messungen. Lumineszenz kann

erzeugt werden durch Körper, die gleichzeitig Strahlung anderer Schwingungszahl empfangen — *Fluoreszenz* — oder schon früher empfangen haben — *Phosphoreszenz;* beides zusammen nennt man *Photolumineszenz.* Lumineszenz kann auch stammen von Körpern, an denen elektrische Veränderungen vor sich gehen — *Elektrolumineszenz* — oder die sich chemisch verändern — *Chemilumineszenz* — oder endlich bei mechanischem Einwirken auf manche Körper — *Piëzolumineszenz, Kristallolumineszenz, Tribolumineszenz* —. Die letztere Gruppe allein wird uns im folgenden beschäftigen Mindestens die zwei letzterwähnten Teile davon scheinen elektrischen Ursprungs und auch nur z. T. Lumineszenz zu sein.

Piëzolumineszenz wird erregt durch plötzliche Kompression von Flüssigkeiten[26]), auch durch rasche Entspannung von Gasen.[75]) Das sog. Windbüchsenlicht gehört nicht hierher, da es teils Chemilumineszenz, teils elektrostatischen Ursprungs ist. Gleichfalls elektrostatischer Natur ist wohl allgemein das Leuchten geriebener oder gestoßener amorpher Körper. Man vermeidet hier zweckmäßig die Bezeichnung Tribolumineszenz.

Tribolumineszenz ist Licht, das entsteht durch Kratzen, Stoßen, Zerreiben und Zerbrechen von Kristallen. Wesentlich ist dabei Zerreißung des Körpers. Die so definierte Tribolumineszenz trüge besser den von *P. Heinrich*[25]) benützten Namen „Trennungslicht".

Geschieht die Beschädigung der Kristalle von selbst bei ihrem Wachstum, so nennt man diese spontan erregte Tribolumineszenz Kristallolumineszenz.

Unsere Definition der Tribolumineszenz umfaßt noch Erscheinungen, die einesteils keine Lumineszenz sind, anderenteils zwar dieser angehören, aber teils der Elektrolumineszenz, teils der Photolumineszenz. Diese wollen wir erst im folgenden noch ausscheiden, um einen zweckmäßigen Sammelbegriff zu gewinnen.

Wir scheiden zunächst alle Phänomene aus, die als reine Temperaturstrahlung bezw. als Glühphänomene anzusehen sind.

Es ist demnach keine Tribolumineszenz, wenn ein Körper durch Reibung oder Stoß, wenn auch nur zum kleinsten Teil, nämlich an seiner Oberfläche, zum Glühen erhitzt ist. Man beobachtet dies meist nur bei schlechten Wärmeleitern. Denn Metalle leiten die Wärme so rasch ab, daß meist Glühtemperatur nicht erreicht wird. Auch sind die meisten Metalle so plastisch, daß ein Teil der Stoßenergie zur plastischen Deformation molarer Massen und nicht zur Zerreißung oder Schwingungserregung in molekularen Massen aufgewandt wird. Weiche Körper zeigen denn auch, selbst wenn sie schlechte Wärmeleiter sind, nicht leicht oder doch viel seltener diese Glühphänomene durch Reiben. Wogegen man sie an sehr harten Stoffen, Quarz, Halbedelsteinen und Edelsteinen in den Steinschleifereien in prachtvoller Weise beobachten kann.

Es kann aber auch vorkommen, daß die Temperatur eines Körpers an keiner Stelle durch Reibung oder Stoß über 360° steigt und daß trotzdem Licht auftritt. Es ist dann zwar als Lumineszenz zu bezeichnen, braucht aber noch keine Tribolumineszenz zu sein in unserem Sinn.

Sie kann z. B. Photolumineszenz sein.

Bestrahlt man einen Körper und bewahrt ihn bis zum Abklingen der Phosphoreszenz im Dunkeln auf, so kann man ihn häufig wieder zum Leuchten bringen, ohne ihn von neuem zu bestrahlen, indem man ihn erwärmt. So erregte Photolumineszenz heißt Thermolumineszenz. Da durch Zerreiben, Zerdrücken, Zerbrechen oft die hierzu nötige Wärme geliefert wird, so kann eine scheinbare Tribolumineszenz oft auch Thermolumineszenz sein. Will man sie bei Tribolumineszenz-Versuchen vermeiden, so

muß man den auf Tribolumineszenz zu prüfenden Körper vorher mit Infrarot bestrahlen, am sichersten aber mehrere Monate im Dunkeln aufbewahren.

Übrigens ist das Aussehen der Thermolumineszenz von dem der Tribolumineszenz ganz verschieden. Letztere besteht geradezu aus Funken, erstere aus einem über größere Flächen verteilten, matten Schein.

Vorbelichtung eines auf Tribolumineszenz zu prüfenden Stoffs kann auch zu einer Täuschung durch *Druckphosphoreszenz*[92]) führen. Im Gegensatz zur Piëzolumineszenz bleibt sie ohne Vorbelichtung aus. Sie entsteht auf folgende Weise. Erregt man einen Erdalkalisulfidphosphor durch geeignete Bestrahlung z. B. zu grüner Phosphoreszenz, läßt ihn dann abklingen, bis er nur noch ganz schwach leuchtet, und übt dann, etwa mit einem Pistill, einen starken Druck auf eine Partie des Phosphors aus, so leuchtet er an der getroffenen Stelle zunächst hell auf. Dann wird sie dunkel und hat, wie man bei Tageslicht sehen kann, eine rötliche Farbe angenommen. Derartige Druckflecke zeigen i. allg. die Komplementärfarbe des leuchtenden ungedrückten Phosphors. Die gedrückte Stelle wird durch neue Belichtung nicht mehr oder nur noch schwach zur Phosphoreszenz mit der Komplementärfarbe erregt. Erhitzt man den Phosphor stark, so verschwindet die Druckfärbung und die Druckstellen sind wieder phosphoreszenzfähig. Dadurch unterscheidet sich diese Druckphosphoreszenz sehr wesentlich von dem, was wir hier Tribolumineszenz nennen. Denn bei der Tribolumineszenz ist erstens Vorbelichtung wirkungslos und zweitens kann zwar Zerdrücken zu Pulver schießlich eventl. die Leuchtfähigheit zerstören, aber sie kann durch bloßes Erhitzen nicht wieder hergestellt werden.

Schließlich scheiden wir noch alle die Leuchterscheinungen aus, die durch Reibungselektrizität an den Kristallen hervorgebrachte elektrische Entladungen sind. Daß geriebene Körper elektrisch leuchten können, sah schon *O. v. Guericke*[92]), als er die Schwefelkugel seiner Elektrisiermaschine im Dunkeln rieb. Viele Leuchterscheinungen an Diamant, Zinkblende u. dgl. sind zweifellos solche Elektrolumineszenz. Sie sind dadurch charakterisiert, daß ein heller Schein auf den elektrischen Flächen liegt oder büschelartig davon ausstrahlt. Es sind aber keine Funken zu bemerken, deren Bahn *in* den Kristallen verläuft. Das Licht geht nur von der Oberfläche aus, der leuchtende Körper ist mit Elektrizität vom einen, der geriebene mit Elektrizität vom entgegengesetzten Vorzeichen geladen. *Tribolumineszenz nennen wir zweckmäßig die Funken, die beim Drücken oder sonstigen, mechanischen Beschädigen von Kristallen* in *diesen auftreten.*

3. Die Eigenschaften tribolumineszenter Kristalle.

a) *Entstehung und Darstellung tribolumineszenter Kristalle. Wachstumsgeschwindigkeit.*

Wir betrachten zunächst die Kristallisation geschmolzener, einheitlicher Stoffe. Solche Schmelzen lassen sich bei sorgfältiger Fernhaltung von Kristallkeimen oft weit unterkühlen. Doch bietet die Festlegung der metastabilen Grenze, bei der spontan Bildung dieser Keime stattfindet, bis jetzt die größten experimentellen Schwierigkeiten. Tammann hat gezeigt, daß bei Unterschreitung des Schmelzpunktes, mit wachsender Unterkühlung sich Kristallkeime bilden, deren Zunahme an Zahl und Größe mit sinkender Temperatur rasch anwächst, in einem kleinen Bereich nahe konstant bleibt und dann sehr rasch auf nahezu Null absinkt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle wird,

mindestens z. T. durch die Geschwindigkeit ihrer Orientierung am Keim gegeben sein. Sind die Kristallindividuen so groß geworden, daß sie zusammenstoßen, so kann dies zu Störungen der Ausbildung und zum Zerbrechen der einzelnen Kristalle führen. Bedenkt man ferner, daß bei der Kristallisation i. allg. Wärme frei wird, so ist klar, daß hierdurch in der Umgebung wachsender Kristalle einzelne Teile der Schmelze andere Temperaturen haben müssen als andere Teile. Also wird die Dichte von Ort zu Ort variieren. Also wird die Schwere zu Strömungen führen.

Temperaturinhomogenität rings um den Kristall führt zur Anlagerung von Schichten, deren gleichzeitig abgelagerte Partieen verschiedenen Dampfdruck und also etwas verschiedenen Schmelzpunkt haben. Es ist nun einigermaßen wahrscheinlich, daß an der Grenzfläche der Kristalle, wo das Wachsen der Kristalle stattfindet, zwischen der festen Substanz und der ihr direkt anliegenden Flüssigkeitsschicht jeweils Gleichgewicht besteht. Nimmt man nun an, daß die oben erwähnten Strömungen zu geringen Unregelmäßigkeiten im inneren Gefüge der Kristalle führen, und dies ist recht wahrscheinlich, so ergibt sich zugleich, daß sie von Ort zu Ort rasch wechseln werden und daher optisch nicht nachweisbar zu sein brauchen. Da die Temperatur der Kristallumgebung nach Beendigung des Wachstums sich ausgleicht, so müssen sich dann die Unregelmäßigkeiten im Gefüge in Spannungen äußern, die sich mit der Zeit, namentlich bei höheren Temperaturen ausgleichen können. Sie werden das aber schwerlich bei nicht sehr plastischen Kristallen in absehbarer Zeit tun und werden bis dahin im Stande sein, piëzoelektrische Erregung hervorzubringen, event. auch ohne Gegenwart von Axenasymmetrie [67]), d. h. auch bei „isotropen" Kristallen. Durch Zerdrücken solcher Kristalle wird man also elektrische Funken erhalten in manchen Fällen und bei unsymmetrischen Kristallen wird das erst recht der Fall sein. In der Tat beobachtet man um so häufiger Tribolumineszenz, je weniger symmetrisch die untersuchten Kristalle sind.

Kristallisation aus Lösungen weist ähnliche Beziehungen zur Übersättigung auf. Keimzahl und Wachstumsgeschwindigkeit hängen hier ähnlich von der Temperatur ab. Die Wachstumsgeschwindigkeit hängt aber nicht bloß von der Orientierungsgeschwindigkeit der Teilchen am Kristall ab, sondern auch noch von der Geschwindigkeit, womit der kristallisierende Stoff aus der Lösung herzuwandert — dies braucht z. T. wegen der Adsorptionsschicht nicht die gewöhnliche Diffusionsgeschwindigkeit zu sein — und außerdem von der Geschwindigkeit, womit er sich aus der Form, in der er gelöst ist, chemisch umwandelt in die Kristallsubstanz. Es sei hier nur u. a. an die Dehydratation von Ionen erinnert. Zu der durch die Kristallisationswärme (hier Lösungswärme) herbeigeführten lokalen Temperatur — und damit auch Löslichkeitsinhomogenität tritt hier noch die Konzentrationsinhomogenität, wie sie abhängt von Diffusion, Adsorption und chemischer Umwandlung gelöster in Kristallsubstanz. Man wird also ebenfalls i. allg. „gespannte" Kristalle erhalten müssen. Hier werden i. allg. auch Reste von Mutterlauge in den Kristallen sich vorfinden, die beim Erhitzen unter Dekrepitation entweichen, wie das schon lange bekannt ist.

Fassen wir alle diese Überlegungen zusammen, so kommen wir zu der Vorstellung, daß kein wirklicher Kristall prinzipiell in sich im völligen Gleichgewicht sein kann und zwar bei keiner Temperatur, bei der seine Moleküle an feste Lagen gebunden sind. Solches wird vielmehr nur stattfinden bei einem Kristall, der ganz entsprechend unseren sonstigen thermodynamischen Vorstellungen unendlich langsam gewachsen ist in einem Gebiet völlig homogener Temperatur und Konzentration, so daß in jedem Moment der Kristall und seine Umgebung in sich im Gleichgewicht war. Einen solchen Kristall

kann man als einen idealen Kristall bezeichnen. Nicht ideale Kristalle, und das sind alle wirklichen Kristalle, müssen gespannt und durch Mutterlauge oder sonstige Fremdstoffe verunreinigt sein. Daher sind prinzipiell in allen, mindestens in allen frischen, nicht plastischen Kristallen auch piëzoelektrische Spannungen vorhanden — isolierende Kristalle vorausgesetzt, — die durch äußeren Anstoß noch weiter vergrößert oder direkt durch Aufreißen der Kristalle ausgelöst werden können.

b) *Aussehen der Triboluminescenz.*

Die Triboluminescenz besteht in offenbar elektrischen Funken, die in krummen Bahnen, meist sehr hell und oft unter hörbarem Knacken die Kristalle durchzucken. Man erkennt oft nachher im polarisierten Licht die Funkenbahnen als sehr dünne, krumme Risse, die vorher fehlten.

c) *Erregung der Triboluminescenz.*

Einstweilen findet wohl noch immer der Nachweis der Triboluminescenz durch ihre Einwirkung auf das menschliche Auge statt. Zwar ist die Luminescenz schon mehrfach photographiert worden. Doch konnte ich selbst mit den lichtstärksten Objektiven nicht die einzelnen Funken und ihre Bahnen deutlich erhalten. Zu den Aufnahmen diente ein Zeißsches Planar f. 1:4,5 von etwa 8 cm Dm. Trotz Anwendung der freien Öffnung war auf Lumiere'schen Sigmaplatten der Eindruck nicht stark genug. Die Funken waren also trotz ihrer Helligkeit nur klein und nur von kurzer Dauer. Dies entspricht ihrer elektrischen Natur. Als lumineszente Kristalle wurden dabei Arsentrioxydoktaëder benützt.

Photographisch hat sich also bis jetzt der Funkenweg, den das Auge deutlich erkennt, nicht nachweisen lassen.

Um Triboluminescenz zu beobachten, paßt man das Auge durch einen Dunkelaufenthalt von mindestens 20 Minuten den geringen Lichteffekten an. Dann kratzt man den zu prüfenden Kristall mit einem spitzen Glasstab. Ferner zerdrückt man ihn im Glasmörser, und falls er dabei aufleuchtet, untersucht man, ob das nur von der Triboluminescenz des gekratzten Glases herrührt, indem man ihn zwischen Hornspateln zerdrückt oder mit einer Hornspitze kratzt.

Spontane Erregung von Triboluminescenz findet überall da statt, wo spontane Bewegungen zum Gekratztwerden oder Zerbrechen von Kristallen führen können oder wo durch plötzliche Temperaturänderung Sprünge in den Kristallen erzeugt werden können. Wird auf solche Weise Triboluminescenz erregt beim Auskristallisieren, so nennt man sie Kristalloluminescenz, wird sie durch das Zerspringen der Kristalle beim Auflösen im heißen Lösungsmittel erzeugt, so spricht man von Lyoluminescenz; endlich nennt man die Triboluminescenz bei starker Abkühlung und darauf folgender Erwärmung Kryoluminescenz, die bei Fällungen auftretende, deren Quelle noch nicht hinreichend sicher gestellt ist, die aber wahrscheinlich auch Triboluminescenz ist, Fällungsluminescenz.

Kristalloluminescenz.

Pickel[14]) beobachtete zuerst bei Kaliumsulfat, das aus wässriger Lösung kristallisierte, blitzähnliche Erscheinungen. *Schönwald*[13]) dampfte ein Gemisch von Kaliumsulfat und Kochsalz bis zur Salzhaut ein und sah dabei Funken entstehen; auch leuchtete

das abgeschiedene Kaliumsulfat, wenn man es mit den Fingernägeln rieb. *A. Giobert*[15, 16]) untersuchte die Erscheinungen genauer und fand, daß dabei das Kaliumsulfat von Magnesium frei sein mußte. Beim Abgießen der Mutterlauge von den Kristallen sah er große, glänzende, bläuliche Funken daran aufblitzen. Die Lösung selbst gab kein Licht aus. Kratzen der Kristalle gab einen ununterbrochenen Lichtstreif. Beim Schütteln des Gefäßes mit den Kristallen entstanden Funken, einerlei, ob jenes aus Kupfer, Messing, Zinn oder Steingut bestand. *Schiller*[18]) schmolz Kaliumkarbonat mit dem Sulfat und etwas Kochsalz und beobachtete, daß die ausgegossene Salzmasse beim Zerspringen leuchtete. Kristallisierte er sie aus Wasser, so fuhren durch die Lösung leuchtende Blitze und die entstandenen Kristalle gaben noch Funken, wenn sie 2 Tage später mit einem Spatel abgestoßen wurden. *Hermann*[40]) ließ Kaliumsulfat mit Kobaltsulfat zusammen kristallisieren bei —12°. Ins Warme genommen sprühten die Kristalle nach dem Abgießen der Lauge noch etwa eine halbe Stunde lang Funken. *Ad. Pleischl*[47]) sah solche bei Auskristallisieren von saurem Kaliumsulfat, konnte aber die Erscheinung nicht reproduzieren in jedem Fall. Bewegte er oder kratzte er die Kristalle in der Flüssigkeit, so leuchteten sie ebenfalls in vielen Fällen. *Penny*[52]) fand gleichfalls Leuchten bei Kristallisation von „plate salt", einem „Doppelsalz" von Kaliumsulfat und Natriumsulfat. *C. H. Pfaff*[27]) ließ Strontiumnitrat aus Wasser kristallisieren und beobachtete dabei, daß die Kristalle von selbst und bei Berührung mit Glas- oder Metallstäben in der Lösung „gleichsam elektrische Funken" von starkem Glanz gaben, doch konnte er das Leuchten beim Umkristallisieren nicht wieder erhalten. Er bemerkte, daß das Leuchten nicht bei der Abscheidung der Kristalle entsteht, sondern von fertigen Kristallen ausgeht. *E. Stieren*[48]) fügte hinzu, daß man große Mengen und saure Lösungen verwenden müsse (er benützte Nitrat, das durch Zersetzung von Sulfid erhalten worden war), aber auch so sei man des Erfolges nicht sicher. *Sager*[31]) war der erste, der die Funken bei Kaliumsulfat nicht nur sah, sondern auch ihr Knacken hörte. Durch diese Beobachtungen war der mechanisch-elektrische Ursprung der Phänomene schon recht wahrscheinlich. *Berzelius*[42]), dem, wie auch *F. Wöhler*[41]) leuchtende Kaliumsulfatkristalle zu Gesicht kamen, fand bei langsamem Eindampfen von Fluornatrium, daß helle gelbe Funken an den Kristallen entstanden, durch Bewegung der Flüssigkeit an Zahl zunahmen, aber der Versuch wurde auch hier erfolglos reproduziert.

Pontus[45]) ist der erste, der einen geschmolzenen Stoff beim Erstarren lumineszieren sah. Wasser, stark abgekühlt, entsandte beim plötzlichen Gefrieren einen glänzenden Lichtblitz.

Alle diese Erscheinungen konnten i. allg. nicht willkürlich jederzeit hervorgerufen werden und man kann daher das Jahr 1835 hervorheben, in welchem *H. Rose*[46]) die bis dahin bekannten Fälle näher untersuchte und den klassischen Fall des Arsentrioxyds hinzufügte. Dieses gibt, wenn man es aus saurer Lösung (Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure) sich abscheiden läßt, Kristalle, die fast bei jedem Versuch von selbst starke Funken geben, wenn sie in der Lösung wachsen.

Die ersten ganz zuverlässigen Rezepte zur sicheren Erzeugung von Kristallolumineszenz verdanken wir *E. Bandrowski*[65, 68]). Die Zurückführung seiner Experimente auf Tribolumineszenz gelang zuerst *M. Trautz* und *P. Schorigin*[107]).

Methoden zur Beobachtung von Kristallolumineszenz.

Man verfährt verschieden, je nachdem man Schmelzen oder Lösungen prüft. Im ersten Fall unterkühlt man die Schmelze und läßt sie dann möglichst rasch kristallisieren.

Dabei sind die Erfahrungen von Tammann vor Allem über den Zusammenhang zwischen Unterkühlung und Kristallisationsgeschwindigkeit zu beachten. 10° Unterkühlung, sofern sie sich überhaupt erreichen lassen, werden meist geeignet sein. Man schmelzt die Substanz in kleine Glaskugeln aus dünnem Glase, die man dann erschütterungsfrei abkühlt und zwar möglichst rasch. Sobald dann die Erstarrung einsetzt, und die enorm rasch wachsenden Kristalle gegeneinanderschießen, ist die beste Bedingung für das Zustandekommen der Lumineszenz erfüllt. Bei Wasser z. B. habe ich mehrmals mit Erfolg die Kügelchen auf Watte gelegt, die mit Äther befeuchtet wurde oder mit Schwefelkohlenstoff und dann trocken geblasen.

Bei Lösungen dagegen muß man mehr individuell verfahren.

Manche Stoffe geben Kristallolumineszenz nur bei langsamem Abdampfen (Na F, $K_2 SO_4$), andere versagen hierbei völlig und müssen sich ganz langsam unter Abkühlung der Lösung aus dieser ausscheiden (so verhalten sich die meisten), wieder andere leuchten nur in den ersten Momenten ihrer Ausscheidung aus der Lösung, wenn diese z. B. durch Zusatz eines schlechten Lösungsmittels bewirkt wird (Fällungslumineszenz).

Im letzteren Fall ist durchaus nötig, daß keine Kristallkeime schon in der Lösung vorhanden sind und daß die Vermischung plötzlich, aber ohne starkes Umschütteln erfolgt. Zusammengießen in einem Becherglas oder in einem Erlenmeyerkolben und starkes einmaliges Umschwenken ist zweckmäßig. Dabei gießt man das Verdrängungsmittel zur Lösung, nicht umgekehrt.

Die langsame und ruhige Abkühlung heisser Lösungen kristallolumineszenter Stoffe ohne Rühren gibt, wenn man die Gefäßwände vor Wärmeverlusten nicht weiter schützt oder — ungünstiger, — gar kühlt, starke Kristallolumineszenz und die erhaltenen Kristalle verlieren dann i. allg. mit der Zeit an Tribolumineszenz, wie das *Trautz* und *Schorigin*[107]) nachwiesen. Bei vorzüglichem Wärmeschutz aber bleibt jede merkliche Bewegung und rasches Wachstum der Kristalle aus und mit ihr auch die Kristallolumineszenz.
Daß dann die Kristalle ihre Fähigkeit zur Tribolumineszenz lange behalten, beobachtete kürzlich *D. Gernez*[115]).

Zum Hervorrufen der Kristallolumineszenz hat man die empirischen Verhältnisse i. allg. sehr genau zu beachten.

Die Kristallolumineszenz in erstarrenden Schmelzen.

Daß Wasser beim Erstarren leuchten kann, fand schon *Pontus*[45]). Daß Eis tribolumineszieren, ist lange bekannt. Auch das tribolumineszente Cumarin, unter Wasser geschmolzen, verhielt sich ähnlich, wie Eis. Natriumhydroxyd oder Kaliumazetat gaben gleichfalls Funken in der Schmelze. Das letztere Salz zeigte beim Erstarren einen schwachen Lichtschein, der die in die Schmelze sich hereinschiebenden Kristallzacken umgab. Die erstarrte Masse tribolumineszierte schwach und nur bei Temperaturen über 70°. Natriumazetat und Lithiumazetat leuchteten ähnlich[109]). Bei Kaliumazetat ist ein Leuchten beim Eindampfen der Lösung, als das Salz sich zu ballen aufhörte und zerfiel, schon vor langen Jahren von *H. W. Büchner*[35]) beobachtet worden.

Leuchterscheinungen finden auch statt beim Zerreißen von erstarrten Schmelzkuchen durch Abkühlen. Doch wird das bei der Kryolumineszenz besprochen.

Weit mehr ist bekannt über die Ausscheidung von Krystallen aus *Lösungen*. Man bemerkt es bei langsamer Abkühlung der wässerigen Lösungen von NaF (*Berzelius*[42]); Ba $(ClO_3)_2 H_2O$ (*Wächter*[58]); Ba $(BrO_3)_2 H_2O$, Sr $(BrO_3)_2 H_2O$, Ca $(BrO_3)_2 H_2O$,

$Mg(BrO_3)_2 6H_2O$, $Ca(JO_3)_2$ (Hydrat), $NaBrO_3$, $NaClO_3$ *(Trautz* und *Schorigin)*; $Sr(NO_3)_2 2H_2O$ *(Pfaff, Gernez*[27, 48, 115]*)*; K_2SO_4 *(Pickel* u. A.[14]); $K_3Na(SO_4)_2$ *(Brandrowski,*[68]*) Wernadski,*[112]*) Lindener*[117]*)*; Mischungen von K_2SeO_4 und Na_2SO_4, K_2CrO_4 und Na_2CrO_4 *(Rose*[50]*)*; bei langsamer Abkühlung der Lösung von As_2O_3 in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure *(Rose*[46]*)*; Kreosolkarbonat in Benzol (Fabrik F. Baeyer, Elberfeld[107, 108]); Sacharin in Aceton *(M. Trautz)*[109]).

Wir betrachten die Fälle einzeln.

1. NaF.[42, 107, 108, 115]). Man löst 8 g NaF in 200 ccm kochenden Wassers und filtriert. Letzteres ist bei allen Versuchen über Kristallolumineszenz unerlässlich, um stets ausreichende Uebersättigungen erzielen zu können. Dann dampft man in einer Silberschale auf dem Wasserbad langsam ein. Sobald ein Salzhäutchen sich gebildet hat, läßt man langsam erkalten. Dann zeigen sich, selten von selbst, stets beim Stochern helle, kleine, gelbe Funken. Das trockene Salz verliert nicht an Tribolumineszenz, wenn man es 40 Stunden auf 95° erhitzt. Die Tribolumineszenz des Salzes wurde bebachtet von *Berzelius, Trautz* und *Schorigin, Gernez.*

2. $Ba(ClO_3)_2H_2O$. Die Originalmitteilung von *Wächter*, die *Phipson*[58]) zitiert, habe ich nicht auffinden können. Man löst 100 g des Salzes in 200 g siedendem Wasser, filtriert und läßt langsam auf einer Astbestplatte erkalten. Beim Filtrieren dürfen sich in allen derartigen Fällen niemals schon Kristalle abscheiden, falls man den maximalen Effekt erreichen will. Sobald die Kristalle eine gewisse Größe erreicht haben, treten bläuliche Funken darin auf und man hört dabei ein Knacken. Das frisch auskristallisierte Salz tribolumineszieret sehr hell, nach kurzer Zeit aber verliert es diese Eigenschaft zum großen Teil, besonders rasch in der Wärme, ohne daß es dabei an Gewicht mehr als etwa 0,01 Prozent einbüßt. Beim Stoßen der Kristalle leuchten diese auch nach dem Stoß noch. Ob das auf Phosphoreszenz nach der Erregung durch das Tribolumineszenzlicht oder auf elastische oder elektrische Nachwirkung zurückzuführen ist, ist unbekannt. Zusatz großer Mengen Baryumhydroxyd, Baryumbromat, Äthyl- oder Methylalkohol, sowie von Zucker verhindert die Tribolumineszenz nicht, wohl aber alsbald die Kristallolumineszenz. Dazu ist zu bemerken, daß Löslichkeit und auch die Kristallisationsgeschwindigkeit, soweit zu bemerken, stark sinkt.[107, 108, 109])

3. $Ba(BrO_3)_2H_2O$.[107]) Man löst 8 g in 200 g siedendem Wasser, filtriert und kühlt langsam ab. Bei 40°—50° erscheinen zahlreiche Funken. Die Erscheinung zeigt dieselbe Farbe wie Barymchloratfunken, ist aber viel heller und die Funken sind i. allg. zahlreicher. Dauer ca. zwei Stunden. Dabei hört man leises Knacken. Die Kristalle zeigen frisch so helle Tribolumineszenz, daß man sie bei Tageslicht sieht und zwar in Luft, unter Wasser, Alkohol, Äther. Längeres Erhitzen unter ihrer gesättigten Lösung, längeres Liegen überhaupt schwächt die Tribolumineszenz, bringt sie aber nicht zum Verschwinden.

Zusätze wirken verschieden. Baryumchlorat kann ohne Änderung der Effekte in jedem Verhältnis beigefügt werden. Strontiumbromat setzt die Löslichkeit sehr herab, so daß man schon beim Verhältnis 1 $Ba(BrO_3)_2H_2O$: 2 $Sr(BrO_3)_2H_2O$ keine Funken mehr erhält. Die abgeschiedenen Kristalle enthalten kein Sr. Anders wirkt $Pb(BrO_3)_2H_2O$, das mit den Erdalkalibromaten isomorph ist, aber nicht besonders gut kristallisiert. Ein Teil davon auf 2 Teile $Ba(BrO_3)_2H_2O$ schwächt die Funken sehr, 2 Teile auf 2 Teile bringt sie zum Verschwinden und Blei mischt sich den Kristallen bei. Zusatz von $Ba(OH)_2 8H_2O$ vernichtet alsbald die Kristallolumineszenz, beim Verhältnis 10 : 1

Ba $(BrO_3)_2H_2O$ auch die Triboluminescenz. Vorbelichtung von Salz oder Lösungsmittel ist wirkungslos.[107, 108, 109])

4. Sr $(BrO_3)_2H_2O$.[107]) 55 g in 100 g siedendem Wasser gelöst, zeigt beim Erkalten dieselben Erscheinungen, wie Baryumbromat, aber noch heller, selbst bei Tageslicht zu sehen. Die frischen Kristalle triboluminescieren glänzend, büßen aber bald diese Eigenschaft zum größeren Teil ein. Doch ist sie selbst nach 15stündigem Erhitzen auf 100° noch vorhanden. Zusätze wirken verschieden. Schon 2 g Baryumbromat auf 50 g Strontiumbromat verhindert die Lumineszenz. Die Kristalle enthalten Ba. Zusatz von Rohrzucker (3:2 Strontiumbromat) gibt noch Leuchten, (3:1) nicht mehr. In 40%igem Äthylalkohol sind die Funken schwächer, in 60%igem treten sie nur noch beim Stochern und Rühren, in 70%igem gar nicht mehr auf. Dann ist aber auch die Löslichkeit noch sehr gering. Ähnlich verhält sich Methylalkohol.[107, 108, 109])

5. Ca $(BrO_3)_2H_2O$.[107]) 100 g werden in 30 g siedendem Wasser gelöst und die Lösung in Eiswasser abgekühlt. Von selbst entstehen nur wenige Funken. Die Kristalle büßen durch Erhitzen unter ihrer gesättigten Lösung einen Teil ihrer Fähigkeit zur Triboluminescenz ein.[107, 108, 109])

6. Mg. $(BrO_3)_2\ 6H_2O$.[107]) Man löst 40 g in 10—15 g siedendem Wasser. Die Kristallisation geht langsam vor sich und man sieht Funken nur beim Schütteln. Das Licht ist viel schwächer als bei den anderen Bromaten. Das Salz zeigte sich noch nach dreiwöchentlichem Liegen an der Luft als triboluminescent.

7. Na BrO_3.[107]) Man löst 50 g in 80 g siedendem Wasser und kühlt langsam ab. Das Salz kristallisiert langsam. Namentlich beim Schütteln und Stoßen entstehen viele Funken. Mit absolutem Alkohol, Äther und Luft getrocknet bleiben die Kristalle 2—3 Wohen lang triboluminescent, verlieren aber diese Eigenschaft so gut, wie völlig durch zweistündiges Erhitzen auf 100°. Die Gewichtsabnahme betrug hierbei nur 0,01%.[107, 108, 109, 115, 116])

8. Na ClO_3 und

9. Calciumjodat[107, 108, 109]) leuchteten manchmal beim Auskristallisieren aus wässriger Lösung. Sie sind beide triboluminescent. Um welches Hydrat des Calciumjodats es sich dabei handelt, ist noch nicht bekannt.

10. Sr $(NO_3)_2\ 2H_2O$.[27, 115]) Man filtriert nach *Gernez*, der zuerst festgestellt hat, daß das Bihydrat und nicht das gewöhnliche Tetrahydrat triboluminesziert, die gesättigte Lösung des Nitrats, läßt sie noch einmal aufsieden und kühlt dann (im Gegensatz zu Gernez's zu anderen Zwecken angestellten Versuchen nicht zu langsam) ab, wobei das Gefäß gut bedeckt sein muß, damit keine Keime von Tetrahydrat hineingelangen. Die Kristalle, die sich bei etwa 40° abscheiden, sind Bihydrat, was die ersten Beobachter nicht gewußt haben.[27, 48, 107—109, 115, 116])

11. Kaliumsulfat. K_2SO_4.[11]) Hier haben sehr viele Forscher Kristallolumineszenz beobachtet. Bis jetzt liegen noch keine Vorschriften vor, um sicher Kristallolumineszenz bei reinem Kaliumsulfat hervorzubringen. Es erscheint zweifelhaft, ob das reine Salz die Erscheinung überhaupt zeigt. *Trautz* und *Schorigin*[107, 108]) fanden, daß man sehr empfindliche Kristalle erhält, wenn man 30 g K_2SO_4 mit 24 g $KHSO_4$ in 200 g siedendem Wasser auflöst und die Lösung dann in Eiswasser stellt. Nach ein bis anderthalb Stunden gaben die Kristalle beim Berühren leicht Funken. Dabei ließ sich analytisch noch kein $KHSO_4$ nachweisen, ebensowenig, wenn man 1 Mol, K_2SO_4

auf 2 Mol $KHSO_4$ anwendet. Nimmt man aber 4 Mol vom letzteren, so ist das Leuchten weit schwächer und die Kristalle enthalten dann merklich auch $KHSO_4$. Nach einigem Liegen oder nach dem Erwärmen weisen derartig bereitete Kristalle weit geringere Tribolumineszenz auf. Der Einfluß von Zusätzen ist im allgemeinen gering. Während der Kristallisation hört man Knistern. [14—16, 18, 25, 31, 40—42, 46, 50, 52, 56—58, 62, 65, 68, 77, 107—109, 111, 115, 116, 117])

12. Gemische von K_2SO_4 und Na_2SO_4.[68, 117]) Nach *E. Bandrowski*[68]) soll man 50 g K_2SO_4, und 57 g Na_2SO_4 in siedendem Wasser lösen und zum Salzhäutchen eindampfen. Bei langsamer Abkühlung entstehen Funken. Die Tribolumineszenz nimmt bei den Kristallen mit der Zeit ab und man kann den abklingenden Teil durch etwa 40stündiges Erhitzen auf 100° zerstören. Die Kristalle bestehen nach *Bandrowski* aus $2K_2SO_4\ Na_2SO_4$, sind dann also ein Doppelsalz. Dies wird von anderer Seite bestritten. Es soll sich nur um isomorphe Mischungen handeln. *Lindener* gibt die Zusammensetzung $3\,Na\,(SO_4)_2$ an. Im übrigen bestätigt er die Angaben von *Bandrowski*. Auch er fand, daß die Lumineszenz ausbleibt, wenn beide Komponenten getrennt nebeneinander herauskristallisieren. Die Anwesenheit freier Basen war von großem Einfluß, die von Säuren, z. B. Essigsäure, Citronensäure, Ameisensäure schwächte den Effekt sehr, Schwefelsäure verhinderte ihn. *Lindener* fand ebenfalls die starke Abnahme der Tribolumineszenz mit der Zeit. Von Wichtigkeit ist möglicherweise seine Beobachtung, daß sich die anfangs prismatischen Kristalle beim Aufbewahren unter der Mutterlauge in pyramidale, nicht tribolumineszente umwandeln.[68, 107, 108, 117])

13. Gemische von Kalium- und Natriumchromat.[50]) Man kristallisiert nach *Rose* 2 Gewichtsteile Kaliumbichromat mit 1 Gewichtsteil Natriumkarbonat. Die unter Leuchten sich abscheidenden Kristalle haben etwa die Zusammensetzung $3K_2CrO_4\ Na_2CrO_4$, gleichen denen von K_2SO_4 und dekrepitieren beim Erhitzen. Auch beim Kristallisieren von 1 Mol K_2CrO_4 mit 1 Mol Na_2SO_4 beobachtete *Rose* Kristallolumineszenz. Die Kristalle waren dann gelb, enthielten etwa 3% Chromsäure, hatten aber nicht gleiche Zusammensetzung. Mit Gemischen von K_2CrO_4 und NaCl oder Na_2CO_3 wurde kein Leuchten erhalten. *Gernez*[115, 116]) bestätigte diese Ergebnisse und fand die Kristalle tribolumineszent.

14. Gemische von Kaliumseleniat und Natriumsulfat.[50]) Reines Kaliumseleniat kristallisierte ohne Leuchten, wohl aber fand Kristallolumineszenz statt, wenn 1 K_2SeO_4 mit 1 Na_2SO_4 aus Wasser kristallisiert wurde. Die Kristalle enthielten sehr viel Sulfat, etwa ein Zehntel so viel Seleniat und etwa 4 mal so viel Kalium, als Natrium. Die Form war dieselbe, wie bei Kaliumsulfat. Es dürften Mischkristalle vorgelegen haben. *D. Gernez* erhielt ähnliche Ergebnisse, er fand auch diese Kristalle tribolumineszent.[115, 116])

15. As_2O_3. Zuerst von *H. Rose*[46]) tribolumineszent befunden. Man löst[107]) 100 g As_2O_3 in 800 ccm Salzsäure von 1,08 sp. G., filtriert durch Glaswolle und läßt 2—3 Stunden abkühlen. Das vorhergehende Kochen muß eine klare Lösung ergeben haben. In der ruhig stehenden Lösung erscheinen etwa nach der angegebenen Zeit sehr helle, bläuliche Funken, die unter Knistern im Kristall verlaufen. Auch Schwefelsäure oder Bromwasserstoffsäure kann als Lösungsmittel dienen. Die Kristalle, die nach den obigen Vorschriften ohne besondere Wärmeschutzmittel erhalten werden, verlieren innerhalb etwa 3 Wochen völlig ihre Fähigkeit zur Tribolumineszenz, *(H. Rose, Trautz* und *Schorigin)*, die anfangs äußerst glänzend ist, viel heller, als die von Uranitrat.[50, 107—109]) Im Dampfschrank verliert sich die Tribolumineszenz schon nach einer

halben Stunde, noch rascher beim Eintauchen des Gefäßes, das die Kristalle enthält, in konzentrierte Schwefelsäure, die auf 170° erhitzt ist. Während dieses Eintauchens leuchten die Kristalle nicht, sie verlieren auch nicht merklich an Gewicht, ändern ihr spezifisches Gewicht, das vor dem Eintauchen 3,836 betrug, nicht und bleiben, abgesehen von wenigen Funkenspuren optisch klar, wie man unter dem Polarisationsmikroskop erkennt. Sie wirken weder von selbst, noch wenn sie gekratzt werden, aufs Elektroskop, auch wenn dabei Tribolumineszenz entsteht. Zusatz von 5 Mol $SbCl_3$ oder 8 Mol $BiCl_3$ auf 1 Mol As_2O_3 verhindert das Leuchten nicht.[97, 100]) Bei Kristallisation aus Wasser oder Ammoniak tritt es nicht auf. Im letzteren Fall sind die Kristalle monoklin.[18, 107, 109]) Verunreinigungen in den Kristallen wurden in den aus Salzsäure abgeschiedenen Kristallen bisher nicht nachgewiesen.[107, 109])

Bei sehr langsamer Kristallisation in Wärmeschutzhüllen erhält man Kristalle, deren Tribolumineszenz zwar auch in der ersten Zeit namentlich schwächer wird, die aber doch jahrelang tribolumineszieren.[115, 116]) Mehrfach gekratzte oder ganz zerschlagene, nicht langsam gewachsene Kristalle zeigen keine Tribolumineszenz mehr.[46, 48, 50, 62, 66, 68, 77, 92, 104, 107–111, 115, 116])

16. Kreosolkarbonat.[107–109]) Die Kristallolumineszenz wurde daran zuerst in der Fabrik *F. Beyer* (Elberfeld) beobachtet. Man löst am besten 12 g Kreosolkarbonat in 100 ccm siedendem Benzol und filtriert. Bei der Abscheidung der Kristalle ist deutliches Knistern zu hören. Dies ist von bläulichen Funken in den Kristallen begleitet. Die Tribolumineszenz ist permanent und man beobachtet Nachwirkung. Erwärmen ist ohne Einfluß.

17. Saccharin. o-Benzoesäuresulfimid. Hier ist bei Kristallisation aus Aceton manchmal Kristallolumineszenz zu sehen. Das Saccharin ist temporär tribolumineszent. Ja, es kommt vor, daß ein- und derselbe Anschuß neben inaktiven aktive Kristalle enthält. Die Kristallolumineszenz ist noch nicht reproduzierbar erhalten worden.[72, 73, 80, 109])

Bei rascher Abscheidung aus Lösungen kann manchmal ebenfalls Lumineszenz beobachtet werden.[66, 107–109]) Doch gelingt es reproduzierbar nur bei NaCl, wo *E. Bandrowski* folgende Bedingungen geeignet fand. Man gießt zu 1 Volum gesättigter kristallkeimfreier Chlornatriumlösung ein gleiches Volum Salzsäure vom sp. G. 1,12 unter einmaligem Umschwenken. Nach einiger Zeit, bis zu einer Minute und eher, tritt ein grauer, dann bläulichgrüner Lichtnebel in der Flüssigkeit auf, der langsam ein Helligkeitsmaximum erreicht, um dann rasch wieder zu verlöschen. Dann hat sich in Form sehr feiner Kristalle viel Chlornatrium niedergeschlagen. Je größer dann die einzelnen Kristalle sind, desto schlechter war der Erfolg. Mit Alkohol oder mit Chlor- oder Bromkalium und Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure ist der Erfolg immer unsicher. Alle diese Salze sind tribolumineszent.

Bei Fällung von kolloidalen Lösungen, so von Arsentrisulfid oder Ferrihydroxyd, Platin, Silber oder Gold durch Salz, sowie Fällung amorpher Sulfide mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium wurde niemals Leuchten beobachtet.[109])

Um spontane Erregung der Tribolumineszenz, also Kristallolumineszenz zu erzielen, muß man Kristalle züchten, deren einzelne Schichten miteinander nicht im Gleichgewicht stehen, also Spannungen gegeneinander aufweisen. Wir wollen die Bedingungen näher untersuchen, unter denen das geschieht.

Die Teile des Kristalls, die gleichzeitig wachsen, müssen in Gebieten wachsen, die sich hinsichtlich Konzentration und Temperatur möglichst stark unterscheiden. An einer kalten Wand in einer heißen Lösung wachsende Kristalle entsprechen dem. Und

zwar wird die Wachstumsinhomogenität noch besonders groß werden, wenn einesteils die Löslichkeit einen hohen Temperaturkoeffizienten hat und anderenteils sehr von der Kristallgröße abhängt. Im letzteren Fall ist cet. par. die Möglichkeit hoher Übersättigung gegeben, und es wird daher die innerste Kristallmasse mit sehr heißer und konzentrierter, die äußere mit verhältnismäßig kalter und verdünnter Lösung im Gleichgewicht gestanden haben. Geringe Verunreinigungen in den Kristallen werden die Spannungen noch vergrößern, ist doch der Einfuß adsorbierbarer Stoffe auf die Kristallausbildung, wie *R. Marc* fand, sehr groß. Man wird auch an Schichtkristalle zu denken haben. In diesen Bedingungen ist schon enthalten, daß große Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle vorteilhaft ist. Es ist aber aus sekundären Gründen zweckmäßig, sie nicht zu groß zu wählen, da man sonst zu kleine Kristalle erhält, in denen man die Funken nicht mehr gut sieht und die auch optisch, wie elektrisch, nur schlecht untersuchbar sind.

In der Tat verhält sich die Kristallolumineszenz, mindestens genetisch so, als ob sie durch piëzoelektrische Entladungen, erzeugt durch Spannungen, in den Kristallen hervorgebracht würde. Denn um Kristallolumineszenz zu erhalten, muß man alle die Umstände beobachten, wodurch man möglichst „unideale" Kristalle (und damit man die Effekte besser sieht, möglichst große) Kristalle erhält. Diese beiden Bedingungen widersprechen einander z. T. Sie stimmen aber darin überein, daß man keimfreie Lösungen braucht — sonst erhält man viele kleine Kristalle und diese wachsen zu bald aus —, daß man vor allem die Lösungen ruhig kristallisieren lassen muß — teils, weil sonst zu kleine Kristalle erhalten werden, teils, weil sonst die Inhomogenität verringert wird —, daß man nicht zu rasch abkühlen darf, bezw. nicht zu hohe Konzentrationen und nicht zu hohe Übersättigung anwenden — weil sonst zu viele kleine Kristalle zu bald auswachsen —. Der Forderung großer Kristalle widerspricht aber, daß man nicht zu langsam abkühlen darf, daß man Wandkristalle züchten und für hohe Übersättigung sorgen muß. Denn nur so entstehen spontan in den Kristallen Funken, hervorgerufen durch zu hohe Spannungen und durch Abspringen der Kristalle von den Wänden, wobei dann im Fallen die leichtverletzliche Oberfläche geritzt und eine event. Spannung ausgelöst wird. Fast immer hat die Kristallolumineszenz die letzterwähnte Ursache: Herabfallen von Kristallen auf den Gefäßboden oder andere Kristalle.

Daraus ergibt sich denn auch, weshalb *D. Gernez*[115, 116]) bei seinen Versuchen mit äußerst langsamer Kristallisation in Wärmeschutzhüllen und absoluter Ruhe keine Kristallolumineszenz beobachtet hat. Es stießen eben einfach keine Kristalle aufeinander mit ausreichender Geschwindigkeit.

Daraus erhellt ferner, weshalb man durch starke Vergrößerung der inneren Reibung in den Lösungen Kristallolumineszenz verhindern kann. Versuche hierüber liegen vor u. a. an Baryumchlorat[109]). Eine Lösung mit 33,3 Tl. Baryumchlorat, 47,6 Tl. Wasser und 19,1 Tl. Rohrzucker gab nur noch schwache Kristallolumineszenz, aber noch sehr helle Tribolumineszenz. Bei 25,8 Tl. Baryumchlorat, 37,1 Tl. Wasser und 37,1 Tl. Zucker trat Kristallolumineszenz gar nicht mehr auf, obwohl die Lösung sehr weit unterkühlt werden konnte. Dagegen leuchteten die Kristalle noch beim Stochern und Zerdrücken sehr hell. Strontiumbromat verhielt sich ähnlich. Verdickung der Lösung durch Gelatine verhinderte schon bei einem Zusatz von 1,5 Tl. auf ein Gemisch von 58 Tl. Wasser und 40,5 Tl. Baryumchlorat vollkommen jede Kristallolumineszenz. Dabei wurde das Chlorat zum kleinen Teil reduziert, die Kristalle waren schlecht ausgebildet, klein und zahlreich.

Beimischungen, welche die innere Reibung der Lösungen und auch die

Kristallform und Zusammensetzung der Kristalle nicht beeinflussen, pflegen auch die Kristallolumineszenz und Triboluminescenz nicht zu verändern[109]).

Diejenige Klasse von Triboluminescenzerscheinungen, die die Ursache der Kristallolumineszenz bildet, gehorcht, soweit jetzt bekannt, mindestens nicht allgemein, einem Optimumgesetz für Beimischungen. Doch sind in manchen Fällen unstreitig Andeutungen dafür vorhanden, daß manchmal Beimischungen in nicht zu großer Menge, sofern sie in die Kristalle eingehen, die Triboluminescenz begünstigen. Man beachte dabei, daß die Triboluminescenz ein Phänomen ist, dessen wahrscheinliche Quelle: piëzoelektrische Spannungen von thermischer Nachwirkung, wie von anderweit erregten mechanischen Spannungen infolge Inhomogenität der Kristalle herrühren kann und daß diese Inhomogenität nicht in allen Fällen von Verunreinigungen herzurühren braucht.

Da Rühren und überhaupt Bewegung in den Lösungen die Inhomogenität verringert, also die Kristallolumineszenz am Entstehen verhindern kann, da es außerdem die Spannungen in jedem Fall verkleinert und die Zahl der Kristalle auf Kosten ihrer Größe anwachsen läßt, so ist es zu vermeiden, wenn man recht empfindliche Kristalle erzielen will. Beim Zerbersten von Kristallen wird oft Lumineszenz entwickelt. Beispielsweise gehört die Kryolumineszenz und vielleicht auch alle Lyolumineszenz, soweit sie nicht chemischen Ursprungs ist, hierher.

Kühlt man Kristalle rasch ab und erwärmt sie dann wieder, so bersten sie oftmals unter knackendem Geräusch und unter Lichtentwicklung. Diese Erscheinung wird als Kryolumineszenz bezeichnet und besteht i. allg. wie die Triboluminescenz aus Funken. *J. Dewar*[87]) hat sie zuerst am Uranylnitrat und Platincyanüren beobachtet, die er in flüssiger Luft oder in flüssigem Wasserstoff kühlte. Sie leuchteten stark, während sie sich abkühlten oder wieder erwärmten. Dabei wurde z. B. das Uranylnitrat so stark elektrisch, daß es aus der flüssigen Luft schnell alle trübenden Teilchen an sich zog. Auch hafteten die Kristalle elektrisch ziemlich fest an der Wand der Gefäße. *H. Becquerel*[88]) fand, daß Uranylnitrat bei tiefer, konstanter Temperatur nicht leuchtet, wohl aber wieder beim Erwärmen. Bei Wiederholung des Versuchs zerbröckelten die Kristalle allmählich. Die Lichterscheinung war durchaus intermittierend, wie durch Funken. Kaliumuranylsulfat zeigte das Phänomen nicht. *J. Precht*[89]) hat diese Erscheinungen näher untersucht. Er fand im Gegenteil, daß das Leuchten von Uransalzen durch die Temperatur selbst, nicht durch ihre Änderung bestimmt sei. Die Triboluminescenz von Uranylnitrat wurde eliminiert(?) durch Benützung des sehr feingepulverten Stoffs. Wurden Kristalle in flüssige Luft eingetragen, so leuchteten sie immer heller und heller. Bei sehr tiefer Temperatur erreichte das Licht ein Helligkeitsmaximum, ganz, wie bei anderen Phosphoren. Die Temperatur stärksten Leuchtens fällt mit der Optimumtemperatur für die Triboluminescenz zusammen. Die Kristalle knistern, sprühen Funken und zerspringen. Uransulfat und Uranylfluorid verhalten sich ähnlich. Anders Baryumplatincyanür, Calciumplatincyanür und Pentadecylparatolylketon. Sie leuchten zwar ebenfalls ohne vorherige Belichtung beim Abkühlen, aber ihr Licht erlischt, wenn die Temperatur konstant geworden ist (—193°). Das Keton leuchtet, selbst wenn es feingepulvert ist, beim Abkühlen. Bei —79° leuchten alle drei nicht. Eis bei —20° zerbrochen, ließ kein Leuchten erkennen, wohl aber zersprang es in flüssiger Luft mit hellem Schein. Daß es triboluminesziert, ist eine alte Behauptung, die durch die von *Pontus* entdeckte Kristallolumineszenz eine neue Stütze erhielt. Daß die Uransalze nach Erreichung konstanter Temperatur weiter leuchten, dürfte vielleicht eine Überlagerung von Phosphoreszenz über die Triboluminescenz sein.

Völlig analog der Kryolumineszenz, wie man nur Phänomene bei tiefen Temperaturen nennt, ist eine Gruppe von „Thermolumineszenz"erscheinungen, die beim Zerspringen von Kristallen oder Kristallmassen durch Temperaturänderung bei höheren Temperaturen erregt werden. Dahin gehört das Leuchten erstarrten Kaliumnitrats oder Kaliumsulfats während des Erkaltens.[109])

Außerdem ist der Kryolumineszenz an die Seite zu stellen die Lyolumineszenz. Es sind mir davon nur zwei Fälle genauer bekannt.

Natriumchlorid, das durch Kathodenstrahlen braun gefärbt[69]) ist, gibt, auch in Pulverform, in Wasser eingeworfen, einen hellen Lichtblitz. Es ist einigermaßen fraglich, ob hier vielleicht das metallische Natrium sich mit Chemilumineszenz beteiligt.

Zucker[98]) lumineszieret nach *Schwarz*, wenn man ihn in heißes Wasser wirft, um so heller, je heißer das Wasser. Es wird sich wohl nur um Tribolumineszenz, Zerspringen der Kristalle und elektrische Entladungen handeln. Dafür, daß bloße Änderungen des Aggregatzustandes an sich keine Lumineszenz hervorrufen, sprechen zahlreiche Versuche von *Trautz*[109]), der Verdampfung, Kondensation, Schmelzung und Kristallisation vieler Stoffe prüfte, ohne Leuchten wahrnehmen zu können. Im Gegensatz hierzu stehen die Berichte von *Reichenbach*.

Ein Fall ist hier noch erwähnenswert, der auch auf elektrische Ursachen deutet. Der Apotheker *H. W. Büchner*[35]) sah vor langen Jahren, daß bei rascher Sublimation von Benzoësäure die umherschwebenden Teilchen — Kristallblättchen — in dem gläsernen Sublimationsgefäß einen wahren Funkenregen hervorbrachten. Mir ist dieser Versuch nicht gelungen.

d) *Dauer der Empfindlichkeit der Kristalle. Temporäre Tribolumineszenz.*

Es gibt permanente und temporäre Tribolumineszenz.[107]) Wir beginnen mit letzterer. *Homberg*[5]) bemerkte, daß im Kristallwasser geschmolzenes Chlorcalcium nach dem Erstarren tribolumineszent sei. Doch mußte die Probe frisch sein und nicht jede leuchtete. Die anscheinend temporäre Tribolumineszenz von Chinin und manchen seiner Derivate ist auf Dehydratation und ähnliche Veränderungen zurückgeführt.[29], [43], [49], [58])*)

W. J. Pope hat am Saccharin[72], [73], [80]) die temporäre Tribolumineszenz zuerst eingehender studiert. Er kristallisierte es aus Aceton durch langsames Verdunsten. Die Kristalle waren rhomboëderartig, monoklin, holoëdrisch, wie durch Ätzfiguren bewiesen wurde. Sie konnten weder pyroelektrisch, noch piëzoelektrisch erregt werden, z. B. beim Bestäuben der Stümpfe eines parallel zu a (100) zerbrochenen Kristalls mit Schwefel-Mennige-Gemisch.

Beim Zerbrechen der Kristalle zeigten sich helle, bläuliche Funken, die in unregelmäßiger Richtung im Kristall verliefen. Die Funken waren selbst bei vollem Tageslicht zu sehen, beim Zerbrechen zwischen den Fingern oder Glasstücken, beim Hacken mit einem Messer, beim Zersprengen durch Hitze, beim Gegeneinanderreiben. Nicht alle Kristalle leuchteten. Von 23 versagte einer. Das Leuchten fand auch unter Wasser oder Aceton statt.

Die Fähigkeit zur Tribolumineszenz verlor sich bei dem aus Aceton kristallisierten Saccharin in wenig Wochen vollständig.

*) *A. Kalähne*, Ann. der Phys. [4]. *18*. S. 450—472. (1905.)

Durch Sublimation erhaltene, chemisch und optisch mit den aus Aceton kristallisierten identische Kristalle waren nie triboluminescent.[25,34,35,37]) *Pope* schreibt: „—it would be of interest to ascertain whether the triboluminescence of cane sugar, hippuric acid and other substances is in any way characteristic of the freshly prepared cristals and is dependent on the presence of traces of impurity." Es ist interessant, mit Pope's letztem Ergebnis zu vergleichen, daß das sehr triboluminescente Merkurochlorid durch Sublimation diese Eigenschaft gleichfalls einbüßt. Das Kristallwachstum bei Sublimationen unterliegt übrigens wahrscheinlich geringeren Störungen, als das bei Ausscheidung aus Lösungen, so daß vielleicht sublimierte Kristalle stets geringere Spannungen aufweisen. Es läßt sich gegen diese Auffassung einwenden, daß sublimiertes Resorcin sehr hell triboluminesziert. Doch ist zu bemerken, daß Resorcinkristalle sehr merklich biegsam und elastisch sind.

H. Rose[34,36]) hatte schon früher am Arsentrioxyd temporäre Triboluminescenz beobachtet. Er kristallisierte es aus Salzsäure und fand, daß die so erhaltenen Kristalle manchmal noch nach 2, seltener noch nach 3 Tagen leicht zur Triboluminescenz erregt werden konnten, später nicht mehr. Die Kristalle waren stets reguläre Oktaeder. Die Erscheinungen wurden von *Trautz* und *Schorigin*[107-109]) näher untersucht.

Sie kristallisierten jeweils 100 g As_2O_3 aus 800 ccm Salzsäure von 1,08 sp. G., die zum Kochen erhitzt wurde, bis alles gelöst war, dann durch Glaswolle filtriert und ruhig stehen gelassen wurde in einem bedeckten Becherglas von etwa 12 cm Dm. auf einer Asbestplatte. Nach etwa 4—5 Stunden hatten sich bis zu 2 mm große Kristalle (Oktaeder) an den Gefäßwänden abgesetzt. Sie wurden unter möglichst geringer Zertrümmerung mit einem Hornspatel abgestoßen, auf einer Nutsche mit Wasser, absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether abgespült und trocken genutscht. Die Kristalle waren ganz außerordentlich triboluminescent, in Luft, gesättigter Lösung, Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Aceton.

Optisch zeigten sie keinerlei Abnormität und waren nicht doppelbrechend. Nach mehrfacher Erregung zeigten sich einige Funkenwege als leichte Sprünge im Kristall, aber im übrigen war er optisch unverändert. Erwärmen, bis Ätzfiguren erschienen oder längeres Liegen — einige Wochen —, in welchen beiden Fällen die Erregbarkeit völlig verschwand, änderte die optischen Eigenschaften nicht.

Umwandlung in andere Modifikationen wurde nie beobachtet im Gegensatz zu den Angaben *Guinchants*[110]), der sie unter gleichzeitiger Lichterscheinung beobachtet zu haben berichtet.

Gewichtsänderungen[107-109]) finden bei der Erwärmung oder längerem Aufbewahren nicht statt. Erwärmte man $^1/_2$—5 Stunden im Dampfschrank, so lag die Gewichtsabnahme bei 0,003—0,017 %; Inaktivierung fand dabei statt, ohne daß die Gewichtsabnahme die Fehlergrenzen überschritt.

Änderungen der Dichte waren nicht nachzuweisen, nachdem die Kristalle durch Liegen oder Erwärmen inaktiviert waren. Die Dichte fand sich im Mittel zu 3,84[107, 108]). Andere Forscher haben für die ihnen vorliegenden Präparate sehr wesentlich andere Werte, 3,53—3,72 gefunden. Das ist insofern bemerkenswert, als auch die Bestimmungen von *Trautz* und *Schorigin* zwischen 3,81 und 3,86 liegende Zahlen ergaben. Solche Differenzen sind recht groß. Die monokline Modification hat das sp. G. 4,15.

Die Inaktivierung durch Erhitzen[109]) verlief, wie wir sahen, ohne Leuchten. Die Risse im Kristall, die auch fast in jedem noch aktiven aus der Lösung genommenen Exemplar im polarisierten Licht zu sehen sind, sind wenig zahlreich und verlaufen von außen

ins Innere des Kristalls. Sie sind scharf begrenzt. Läßt man den Kristall mehrere Tage auf dem Objektträger liegen, so vermehrt sich die Zahl und Größe der Risse nicht, aber der Kristall büßt seine Fähigkeit zur Tribolumineszenz völlig ein.

Fremde Beimischungen wurden in den Kristallen nicht nachgewiesen.

Trautz und *Schorigin* fanden temporäre Tribolumineszenz auch bei Natriumbromat[107–109]). Kristallisiert man 50 g $NaBrO_3$ aus 80 g siedendem Wasser, so erhält man — übrigens nur sehr langsam — Kristalle, die mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gewaschen und auf der Nutsche trocken gesaugt werden. Sie sind dann sehr tribolumineszent. Nach 2—3 Wochen sind die Lichterscheinungen nur noch schwach und verschwinden allmählich vollständig. Zweistündiges Erwärmen im Dampfschrank inaktiviert ebenfalls. Dabei findet kein merklicher Gewichtsverlust statt. Eine Umwandlung in andere Modifikationen wurde nicht bemerkt. Die Kristalle sind regulär-tetradoëdrisch. Beimengungen fremder Stoffe waren nicht darin vorhanden.

Während diese 3 Stoffe, Saccharin, Arsentrioxyd und Natriumbromat, wenn auf geeignete Weise dargestellt, völlig inaktiviert werden können durch längeres Liegen oder Erwärmen, lassen sich andrerseits, wie wir sahen, Arsentrioxydkristalle darstellen, deren Tribolumineszenz in absehbarer Zeit nicht verschwindet[115, 116]).

Die temporäre Tribolumineszenz des „Doppelsalzes" von Kalium- und Natriumsulfat, die schon frühere Beobachter gefunden hatten, untersuchte neuerdings *Lindener*[117]) und fand, daß die Kristalle sich unter der Mutterlauge nach einiger Zeit in andere, nicht tribolumineszente Formen umwandelten. (s. o.). Die leuchtenden Kristalle waren rhomboëdrisch-hemiëdrisch und Kombinationen der folgenden einfachen Formen: c (0001); c' (0001); m (10$\bar{1}$0); μ (01$\bar{1}$0); r (10$\bar{1}$1); r' (01$\bar{1}$1); s (01$\bar{1}$1); s' (10$\bar{1}$1). Elektropolarität zeigten nur die leuchtenden Kristalle, und aus ihrem pyroelektrischen Verhalten wurde auf die Kristallstruktur λ^3 3P geschlossen.

* * *

Daß frisch hergestellte Kristalle bei Kratzen und Stoß eher Licht ausgeben als selbst ganz unverletzte, ältere Kristalle, scheint eine ziemlich weit verbreitete Tatsache zu sein. Man kann das kurz dadurch ausdrücken, daß man sagt, die Kristalle besäßen temporäre und permanente Tribolumineszenz.

Trautz und *Schorigin*[107]) fanden diese Eigenschaft bei $K_2Na(SO_4)_2$; K_2SO_4; $Ba(ClO_3)_2H_2O$; $Ba(BrO_3)_2H_2O$; $Sr(BrO_3)_2H_2O$; $Ca(BrO_3)_2H_2O$.

Bei allen diesen Salzen läßt sie sich leicht nachweisen durch Erwärmen der frischen Kristalle unter Vermeidung event. Zersetzung, also nötigenfalls unter der gesättigten Lösung und Prüfung der dann noch übrigen Empfindlichkeit.

Daß andrerseits nicht jeder frische Kristall durch Erwärmen an Tribolumineszenz verliert, wird durch das Verhalten von Kristallen bewiesen, die nach den Vorschriften von *Trautz* und *Schorigin*[107]) erhalten wurden aus Lösungen von Natriumfluorid in Wasser und von Kreosolkarbonat in Benzol. Beide Stoffe verlieren durch Erwärmen nicht merklich an Tribolumineszenzfähigkeit.

Ob die Erscheinung der Fällungslumineszenz gleichfalls auf Tribolumineszenz zurückzuführen ist, die nur im ersten Augenblick so hell wäre infolge von temporärer Tribolumineszenz, ist unbekannt. Doch weisen alle die Stoffe, die Fällungslumineszenz geben, mindestens permanente Tribolumineszenz auf.

Veränderung der Kristalle, die zur Tribolumineszenz erregt werden.

Je nach der Empfindlichkeit der Kristalle ist ihre Veränderung durch die Erregung zur Tribolumineszenz verschieden. Da nur das „Trennungslicht", um den Ausdruck von *P. Heinrich* zu gebrauchen, hier als Tribolumineszenz bezeichnet wird, so ist klar, daß beim selben Präparat, wenn es nur auf Zertrümmerung ankommt, die Tribolumineszenz mit der Zerkleinerung eines Kristalls anfangs wachsen, dann aber abnehmen muß. Denn der erste starke Druck zersprengt den Kristall und auf den so entstehenden, zwar großen, aber wenig zahlreichen Flächen blitzt das Licht auf. Ein weiterer Druck gibt in summa eine größere leuchtende Fläche, von der umso mehr Licht unser Auge erreicht, je durchsichtiger der Stoff. Mit weiterer Zerkleinerung sinkt die Dicke der leuchtenden Trümmerschicht bald unter die, welche eben von dem Licht nach außen hin durchdrungen wird. Und von hier ab ungefähr nimmt mit weitergehender Zertrümmerung die Gesamthelligkeit ab und wird sehr gering, wenn die Kristallstücke die Größenordnung der Unebenheiten der drückenden Flächen erreichen. Dies gilt jedoch nur für die relative Helligkeitsänderung eines und desselben Präparats. Und auch da nur, wenn es nicht nur auf die Auslösung vorhandener großer Spannungen ankommt; es gilt also nicht, wenn die Kristalle durch innere Spannungen hochgradig labil sind, wie das bei vielen Kristallolumineszenz-Präparaten der Fall ist. Ferner zeigen sich auch dort, wo die Erscheinungen sich in der angeführten Weise abstufen, die größten Verschiedenheiten in der Steilheit der Abstufung. Diese Verschiedenheiten können für verschiedene Präparate desselben Stoffs sehr groß sein, je nach ihrer Vorgeschichte, nach ihren Wachstumsbedingungen.

Für nicht allzu frische Präparate gilt im großen und ganzen der Satz: Ein Präparat zeigt noch an um so kleineren Trümmern Tribolumineszenz, je heller die Tribolumineszenz an Trümmern gleicher Größe. Berücksichtigt man dies, so kann man eine Helligkeitsskala aufstellen, wie das *Tschugaeff*[80], [105], [109]) getan hat. Er setzt:

Uranylnitrat = 1.
r-Weinsäure = 2.
Ammoniumoxalat = 3.

Welche großen Verschiedenheiten die Tribolumineszenz aufweist, je nach dem benützten Stoff, zeigen folgende Tatsachen.[109], [119])

Sehr viele Stoffe geben Tribolumineszenz nur, wenn sehr große Kristalle zerbrochen werden, andere noch in den kleinsten Fragmenten. Doch kann man sagen, daß große, unverletzte und frische Kristalle häufiger tribolumineszieren, als kleine, zerbrochene oder sehr alte. Aber man kann nicht behaupten, daß selbst feines Kristallmehl, d. h. Pulver von größeren Kristallen oder sehr kleine Kristalle bloß wegen der Kleinheit keine Tribolumineszenz geben könnten. Denn es tribolumineszierten z. B. folgende Stoffe in Form ziemlich feinen Pulvers:

Cuprocyanid. Mehl, deutlich tribolumineszent.
Baryumplatincyanür. Pulv., sehr hell tribolumineszent.
Laktose. Pulv., deutlich tribolumineszent.
Lithiumsalicylat. Pulv., tribolumineszent.
Salophen. Pulv., sehr hell, violett tribolumineszent.
Chininbenzoat. Pulv., schwach tribolumineszent.
Chininsalicylat. Pulv., deutlich tribolumineszent.
Chininmonochlormethylat. Mehl, hell tribolumineszent.

Cinchoninchlorhydrat. Mehl, hell tribolumineszent.
Chinidinjodhydrat. Mehl, hell tribolumineszent.
Brucin. Pulv., gut tribolumineszent.

Daß bei weiterem äußerst feinem Zerreiben auch hier die Tribolumineszenz schwächer wird, ist verständlich. Die Tabelle zeigt aber, daß man daraus, daß ein Präparat bis zum gewöhnlichen Feinheitsgrad pulverisiert ist, nicht schließen darf, daß es als solches nicht tribolumineszieren könne; nur ist dann nicht so wahrscheinlich, daß man Tribolumineszenz erhalten wird, als sonst, und sie kann bei einem solchen Präparat event. noch viel heller sein, als bei den besten Kristallen anderer Stoffe.

4. Verzeichnis derjenigen Stoffe, bei denen schon Tribolumineszenz beobachtet worden ist.

In dem folgenden Verzeichnis ist auch eine Anzahl Stoffe, bezeichnet durch —, zu finden, bei denen das Fehlen der Tribolumineszenz festgestellt wurde. Die Abkürzung t. l. bedeutet tribolumineszent, k. l. kristallolumineszent, kk kleine Kristalle. Die Angaben können sich nach dem oben mitgeteilten nur auf *untersuchte, individuelle Proben* der betreffenden Stoffe, *nicht* aber *auf* diese *Stoffe im allgemeinen* beziehen.

1. Anorganische Stoffe.

1. Jod. Krist. —.
2. Jodsäure. kk —.
3. Schwefel. Geschmolzen und erstarrt —.
4. Selen. „ „ „ —.
5. Nitrosylschwefelsäure. kk —. [109]
6. Phosphor. Weiß. Geschmolzen und erstarrt —.
5. „ Rot —.
8. Phosphorpentachlorid. kk —.
9. „ „ bromid. kk —.
10. „ pentoxyd. t. l. Das Licht ist grünlich und sehr schwach. Da man die Lumineszenz nur bei ziemlich heftigem Reiben sieht, so kann sie sehr wohl eine Thermolumineszenz sein. Phosphorpentoxyd entwickelt beim Erwärmen ein grünliches Licht[109]). Vgl. Ebert a. a. O.
11. Phosphorige Säure. 1—3 cm Krist. —. [109]
12. o-Phosphorsäure. $^1/_2$—1 cm Krist. —.
13. m-Phosphorsäure. Geschmolzen und erstarrt —.
14. Arsen. Krist. —.
15. Arsentribromid. Geschmolzen und erstarrt —. [109]
16. „ oxyd. Amorph. 2—3 cm Stücke —.
17. „ „ Rhombische Kristalle aus Ammoniak —.
18. „ „ Regulär aus saurer Lösung t. l. k. l. *(H. Rose).*
19. Arsensäure. kk —.
20. Arsentrisulfid. Gefällt —.
21. Antimon. Geschmolzen und erstarrt —.
22. „ trichlorid. 2—3 cm Krist. —. [109]
23. „ oxychlorid. Gefällt —.
24. „ pentasulfid. „ —.
25. „ trijodid. Geschmolzen und erstarrt —.

26. Wismut. Geschmolzen und erstarrt —.
27. „ trichlorid. $^1/_2$—1 cm. Krist. —.
28. „ oxychlorid. Gefällt —.
29. „ trioxyd. Pulv. —.
30. „ hydroxyd. Gefällt —.
31. „ nitrat. $^1/_2$—5 cm Krist.
32. „ subnitrat. Gefällt —.
33. „ karbonat. „ —.

[109])

34. Bor. Metallisch. t. l., wahrscheinlich ist dies aber ein Glühphänomen. (*Trautz*[109])
35. Borsäure. kk —. (*Trautz*[109]); größere Kristalle t. l. (*Gernez*[115, 116]).
36. Bortrioxyd. Geschmolzen und glasartig erstarrt, schwach t. l.([109]). Die erstarrte Masse reißt beim Erkalten auf und auf den Sprüngen blitzt Licht auf. (*Phipson*[58]).
37. Silicium. Metallisch —.
38. „ dioxyd. Gefällt, frisch oder erhitzt —.

[109])

39. Kaliumchlorid. 2—5 mm Krist. —. Geschmolzen und erstarrt t. l. (*Trautz*[109]); Fällungslumineszenz (*Bandrowski*[65]). Regulär-gyroëdrisch-hemiëdrisch.
40. „ bromid. 1—3 cm Krist. alt —. Geschmolzen und erstarrt t. l. (*Trautz*[109]), (*Gernez*[115, 116]). Regulär.
41. „ jodid. 1—3 cm Krist. alt —. Geschmolzen und erstarrt t. l. (*Trautz*[109]), (*Gernez*[115, 116]). Regulär.
42. „ fluorid. kk —[109]).
43. „ chlorat kk —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Phipson*[58]).
44. „ perchlorat. 3—5 mm Krist. —[109]).
45. „ bromat. 1—2 mm Krist. hell t. l. in Luft. Nachwirkung. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]). Hexagonal-rhomboëdrisch-hemimorph.
46. „ jodat. kk —. 1—2 mm Krist. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
47. „ perjodat. kk —.
48. „ hydroxyd. Geschmolzen und erstarrt —.
49. „ sulfid. „ „ „ —.
50. „ metabisulfit. $^1/_2$—5 cm Krist. —. Mehl —.

[109])

51. „ hyposulfat. t. l. (*Gernez*).
52. „ hyposulfit. t. l. (*Gernez*).

[115])

53. „ sulfat. Hell t. l. k. l. (*Pickel*[14]); auch temporär t. l. Rhombisch.
54. „ bisulfat. $^1/_2$—1 cm Krist. —. Geschmolzen und erstarrt —.
55. „ persulfat. 3—8 mm Krist. —.
56. „ amid. Geschmolzen und erstarrt —.

[109])

57. „ nitrat. kk —. 0,3—2 cm Krist. —. Geschmolzen und erstarrt, frisch dargestellt, zwischen 50 und 100° t. l. Alte Kristalle waren nicht t. l.([109]) Rhombisch-holoëdrisch bis 125—130°, darüber hexagonal-rhomboëdrisch.
58. „ phosphat. 1—5 mm Krist. —.
59. „ stibiat. kk —.
60. „ karbonat —.

[109])

61. „ bikarbonat. 3—15 mm Krist. hell t. l. (*Trautz*[109]). Monoklin.

62. Kaliumperkarbonat. —[109]).
63. „ pyroborat. t. l. (*Gernez*).
64. „ hypophosphat, sauer. t. l. (*Gernez*).

} 115)

65. Natriumchlorid. 2—3 mm Krist. —. Geschmolzen und erstarrt, kalt, alt, hell t. l. k. l.[66, 109]). Regulär-holoëdrisch.
66. „ bromid. 2—3 mm Krist. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116])
67. „ fluorid. kk permanent t. l. k. l. (*Berzelius*[42]). 1 Jahr alte Krist. —. (*Trautz*[107–109]). Regulär.
68. „ chlorat. 3—20 mm Krist. —. t. l. (*Trautz*[109]).
69. „ bromat. Temporär t. l. einige Wochen lang, k. l. (*Trautz* und *Schorigin*[107–109]); permanent t. l. (*Gernez*[115, 116]) Regulär-tetartoëdrisch.
70. „ jodat. kk —.
71. „ superoxyd. Pulv. —.
72. „ hydroxyd. Geschmolzen und erstarrt, frisch oder alt —.
73. „ sulfid. „ „ „ alt, schwach t. l. (*Trautz*).
74. „ hydrosulfit. kk alt, hell t. l. (*Trautz*).
75. „ sulfit. 2—3 cm Krist., schwach t. l. (*Trautz*). Monoklin.
76. „ pyrosulfit. Pulv.
77. „ thiosulfat. 3—8 mm Krist. —.
78. „ sulfat. Anhydrid. Pulv.
79. „ „ Dekahydrat. 3—18 mm Krist. —.
80. „ bisulfat. 5—10 mm Krist., feucht —.
81. „ persulfat. kk —.

} 109)

82. „ kaliumsulfat. $K_3Na(SO_4)_2$. k l. t. l. (*Bandrowski*); temporär t. l. (*Trautz* und *Schorigin*). Rhomboëdrisch-hemiëdrisch[66, 68, 107–109, 117]).
83. „ amid. Geschmolzen und erstarrt —.
84. „ nitrit. kk und geschmolzen und erstarrt, feucht t. l. (*Trautz*).
85. „ nitrat. 4—6 mm Krist. —.

} 109)

86. Primäres Natriumphosphat. kk —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
87. Sekundäres Natriumphosphat. 1—4 mm Krist. —.
88. Tertiäres „ kk —.

} 109)

89. Quatern. Natriumpyrophosphat. 3—8 mm Krist. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*.[115, 116])
90. Natriummetaphosphat. Geschmolzen und erstarrt —.[109])
91. Sekund. Natriumpyrophosphat. t. l. (*Gernez*).
92. Primär. „ phosphit. t. l. (*Gernez*).

} 115)

93. Natriumarseniat. Pulv. —.[109])
94. „ pyroborat. 2—3 cm Krist. schwach t. l. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]) Monoklin-holoëdrisch.
95. „ „ Wasserfrei. Pulv. —.
96. „ karbonat. Dekahydrat. 3—4 cm Krist. —.
97. „ „ Anhydrid. Pulv. —.
98. „ bikarbonat. 2—3 mm Krist. deutlich t. l. (*Trautz*). Monoklin.

} 109)

99. Ammoniumchlorid. kk —. Sublimiert —.
100. „ fluorid. t. l. (*Tschugaeff, Trautz, Gernez.*[86, 109, 115])

101. Ammoniumperchlorat. kk —.
102. „ sulfat. 1 mm Nadeln —.
103. „ persulfat. kk —. Knackt bekanntlich beim Zerreiben [109]
104. „ nitrit. kk —.
105. „ nitrat. kk —.
106. Saur. Ammoniumhypophosphat. t. l. (*Gernez*). [115]
107. Sekund. „ o-phosphat. t. l. (*Gernez*).
108. Tert. „ „ „ 2—7 mm Krist. —. [109]
109. Natriumammoniumphosphat. 2—3 mm Krist. feucht, schwach t. l. (*Trautz*.[109]) Monoklin-holoëdrisch.
110. Saur. Ammoniumpyroborat. t. l. (*Gernez*.[115])
111. $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 6H_2O$. 3—8 mm Krist. sehr hell t. l. (*Trautz*.[109]) Rhombisch.
112. Ammoniumkarbonat. kk —.
113. Hydroxylaminchlorhydrat. 1 cm Krist. feucht —. [109]
114. Lithiumchlorid. kk —.
115. „ sulfat. kk —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*.[115, 116])
116. Lithiumkaliumsulfat. t. l. (*Gernez*). [115]
117. „ nitrat. t. l. (*Gernez*).
118. „ karbonat. Pulv. —.
119. Rubidiumjodid. kk —.
120. „ ammoniumalaun. kk —.
121. „ caesium „ . 2—3 mm Krist. —. [109]
122. „ karbonat. kk —.
123. Cäsiumkarbonat. kk —.
124. Calciumchlorid. Alt —.
125. „ „ Hexahydrat. t. l. (*Homberg*[6]); Geschmolzen und erstarrt (*Trautz*.) Hexagonal-holoëdrisch.
126. „ jodid. kk —. Pulv. —. [109]
127. „ fluorid. Gefällt —.
128. „ chlorat. kk —.
129. „ bromat. Monohydrat. Temporär und permanent t. l. k. l. (*Trautz* und *Schorigin*.[107–109]) Monoklin.
130. Calciumjodat. kk —.
131. „ perchlorat. Nadeln —.
132. „ oxyd. Pulv. —.
133. „ hydrid. ½—1 cm Stücke —.
134. „ hydroxyd. Pulv. —.
135. „ sulfit. Pulv. —.
136. „ sulfat. Anhydrid. Pulv. —. [109]
137. „ nitrid. ½—1 cm Stücke —.
138. „ nitrat. Geschmolzen und erstarrt —.
139. „ hypophosphit. kk —.
140. „ phosphat, sekund. Pulv. —.
141. „ „ tert. „ —.
142. „ karbonat. Gefällt —.
143. Strontiumchlorid. t. l. (*Gernez*.[115])

144. Strontiumchlorid. Hydrat. 1—2 mm Krist. —. (*Trautz*[109]); —. (*Gernez.*[115, 116])
145. „ bromid. kk —.
146. „ jodid. Geschmolzen und erstarrt —. } [109])
147. „ chlorat. Monohydrat. Alt, feucht deutlich t. l., frisch, trocken, nicht t. l. (*Trautz*;[109]) t. l. *Gernez.*[115, 116])
148. „ bromat. Monohydrat. Temporär und permanent t. l. k. l. (*Trautz* und *Schorigin.*[107–109]) Monoklin, isomorph mit Calciumbromat.
149. „ jodat. Pulv. —.
150. „ hydroxyd. 2—4 mm Krist. —. } [109])
151. „ sulfat. Gefällt —.
152. „ nitrat. Tetrahydrat. 2—3 cm Krist., alt oder frisch —. (*Trautz,*[109]), *Gernez.*[115, 116])
153. „ „ Bihydrat. t. l. (*Pfaff, Stieren, Gernez.*[27, 48, 115, 116])
154. „ phosphat, primär. t. l. (*Gernez.*[115])
155. „ „ sekund. Gefällt — } [109])
156. „ karbonat. Gefällt —.
157. Baryumchlorid. Hydrat. 3—5 mm Krist. schwach t. l. (*Trautz;*[109]) t. l. (*Gernez.*[115, 116]) Rhombisch.
158. „ bromid. Hydrat. 3—6 mm Krist. schwach t. l. (*Trautz;*[109]) Rhombisch, isomorph mit dem Chlorid.
159. „ jodid. kk —. t. l. (*Gernez.*[109, 115, 116])
160. „ chlorat. Monohydrat. Temporär und permanent t. l. *Trautz* und *Schorigin;*[107]) t. l. (*Gernez;*[115, 116]) k. l. (*Wächter,*[58]) *Trautz* und *Schorigin.*[107])
161. „ bromat. „ Temporär und permanent t. l. k. l. (*Trautz* und *Schorigin;*[107]) t. l. (*Gernez.*[115, 116]) Monoklin, isomorph mit Calciumbromat.
162. „ jodat. kk —.
163. „ oxyd. —.
164. „ hydroxyd. 2—3 mm Krist. —. } [109])
165. „ thiosulfat. kk —.
166. „ sulfat. Gefällt —.
167. Baryumnitrat. t. l. (*Tschugaeff*[86]); 3—10 mm Krist., alt, deutlich t. l. (*Trautz*[109]) t. l. (Gernez[115, 116]). Regulär-tetartoëdrisch.
168. Prim. Baryum-o-Arseniat. t. l. (*Gernez*[115]).
169. Baryumkarbonat. Gefällt —.
170. Magnesium. Pulv. —.
171. „ chlorid. Hexahydrat. 1—2 mm Krist. —. } [109])
172. „ chlorat. 2—3 mm Krist. —.
173. „ bromat. Hexahydrat. Schwach t. l. temporär und permanent, k. l. (*Trautz* und *Schorigin*[107]). Regulär.
174. „ oxyd. Pulv. —.
175. „ superoxyd. Pulv. —. } [109])
176. „ hydroxyd. Pulv. —.
177. „ sulfat. Heptahydrat. kk —.
178. „ ammoniumsulfat. t. l. (*Gernez*). } [115])
179. „ kaliumsulfat. t. l. (*Gernez*).

180. Magnesiumkarbonat. Pulv. —.
181. Hydrazinsulfat. 1—3 mm Krist. —.
182. Aluminiumchlorid. Subl. —.
183. „ oxyd. Gefällt, pulv. —.
184. „ hydroxyd. Pulv. —.
185. „ sulfat. Geschmolzen und erstarrt, alt —.
186. „ cäsiumsulfat. 1—2 mm Krist. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
187. „ rubidiumsulfat. 1/2—1 cm Krist. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
188. „ kaliumsulfat. 1/2—4 cm Krist. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
189. „ ammoniumsulfat. 1—2 mm Krist. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
190. „ thalliumsulfat. t. l. (*Gernez*[115]).
191. „ kaliumseleniat. 1—2 mm Krist. —.[109])
192. „ nitrat. t. l. (*Gernez*[115]).
193. „ phosphat. Gefällt —.
194. Berylliumnitrat. 2 mm Krist. —. [109])
195. Eisenchlorid. Subl. —.
196. Eisenchlorid. Hydrat. —.
197. „ bromid. Pulv. —.
198. „ jodid. 1—2 mm Krist. —.
199. „ oxyd. Pulv. —.
200. „ sulfid. Geschmolzen und erstarrt —.
201. „ vitriol. 2—3 cm Krist. —.
202. Ferroammoniumsulfat. 1/2—1 cm Krist. —. [109])
203. Ferriammoniumsulfat. 1—2 cm Krist. —
204. Ferrophosphat. Pulv. —.
205. Manganchlorür. 2—10 mm Krist. —.
206. „ dioxyd. Pulv. —.
207. „ sesquioxyd. Pulv. —.
208. „ vitriol. 1/2—2 cm Krist. —.
209. „ nitrat. 3 cm Krist. —.
210. „ phosphat. t. l. (*Gernez*[115]).
211. Kaliumpermanganat. 2—10 mm Krist. —.
212. Silber „ „ kk —.
213. Baryummanganit. Pulv. —.
214. Mangankarbonat. Pulv. —.
215. Chromchlorid. kk —. [109])
216. „ fluorid. Tetrahydrat. Pulv. —.
217. „ trioxyd. Nadeln —.
218. Kaliumchromalaun. 3—4 cm Krist. —.
219. Ammoniumchromalaun. 2—10 mm Krist. —.
220. Chromphosphat. Pulv. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
221. Kaliumchromat. 2—3 mm Krist. —.
222. Strontiumchromat. Pulv. —.
223. Kupferchromat. Pulv. —. [109])
224. Bleichromat. Geschmolzen und erstarrt —.
225. Kaliumbichromat. 2—3 cm Krist. —.

226. Natriumbichromat. 1—2 cm Krist. —.
227. Ammoniumbichromat. 4—10 mm Krist. —.
228. Kobaltprotochlorid. 1/2—1 cm Krist. —.
229. „ sulfat. 1/2—1 cm Krist. feucht —.
230. „ nitrat. 2—4 mm Krist. feucht —.
231. „ karbonat. Pulv. —.
232. Nickelchlorid. kk feucht —.
233. „ sulfat. 2—3 cm Krist. —.
234. „ ammoniumsulfat. 1—2 cm Krist. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116])
235. „ kaliumsulfat. t. l. (*Gernez*[115]).
236. „ nitrat. 2—5 mm Krist.
237. „ karbonat. Pulv. —.
238. Zirkoniumkaliumfluorid. t. l. (*Gernez*[115]).
239. „ karbonat. Pulv. —.
240. Ceriumdioxyd. Pulv. —.
241. Cerosulfat. kk —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115]).
242. Cerisulfat. Pulv. —.
243. Cerohydroxyd. Pulv. —.
244. Cerkarbonat. Pulv. —.
245. Yttriumsulfat. t. l. (*Gernez*[115]).
246. Thoriumsulfat. kk —.
247. „ nitrat. kk —.
248. Vanadiumpentoxyd. Pulv. —.
249. Ammoniumvanadat. Pulv. —.
250. Didymkaliumnitrat. t. l. (*Gernez*[115]).
251. Lanthanammoniumpraseodymnitrat. t. l. (*Gernez*).
252. „ natriumnitrat. t. l. (*Gernez*).
253. Molybdäntrioxyd. Pulz. —.
254. Ammoniummolybdat. 1—2 cm Krist. —.
255. Magnesiummolybdat. t. l. (*Gernez*[115]).
256. Natriumkaliummolybdat. t. l. (*Gernez.*)
257. Saures Natriummolybdat. Geschmolzen und erstarrt t. l. (*Gernez.*)
258. Phosphormolybdänsäure. 1—2 cm Krist. —.[109])
259. Kaliumphosphomolybdat. t. l. (*Gernez.*)
260. Natrium „ „ t. l. (*Gernez.*)
261. Ammonium „ „ t. l. (*Gernez.*)
262. Wolframtrioxyd. Pulv. —.
263. Natriumwolframat. 3—5 mm Krist. —.
264. Phosphorwolframsäure. Pulv. —.
265. Uranylchlorid. 1/2—1 cm Stücke —.
266. Rotes Uranoxyd. Pulv. —.
267. Uranylsulfat. kk —. (*Trautz;*[109]) t. l. (*Gernez.*[115, 116])
268. „ kaliumsulfat. t. l. (*Gernez.*[115])
269. „ nitrat. t. l. (*Becquerel;*[57]) sehr hell t. l., nicht t. l., falls aus Äther über

Phosphorpentoxyd krystallisiert (*Tschugaeff*;[108], [109]) t. l. (*Trautz*,[109]) *Gernez*.[115])

270. Uranylphosphat. t. l. (*Gernez*.[115])

271. Zinkstaub. —.
272. „ chlorid. Geschmolzen und erstarrt —. kk —.
273. „ jodat. kk —.
274. „ oxyd. Pulv. —.
275. „ sulfat. 2—3 mm Krist. —.

(272–275: 109)

276. „ sulfid (*Wurtzit*.) t. l. Hexagonal.[94], [98], [102], [103], [113])

277. „ kaliumsulfat. t. l. (*Gernez*.)
278. „ thalliumsulfat. t. l. (*Gernez*.)

(277–278: 115)

279. „ nitrat. Geschmolzen und erstarrt —.
280. „ karbonat. Pulv. —.
281. Cadmiumchlorid. Pulv. —.
282. „ bromid. Nadeln —.
283. „ jodid. kk —.

(279–283: 109)

284. Cadmiumsulfat. t. l. (*Gernez*.[115])
285. „ nitrat. Geschmolzen und erstarrt —. (*Trautz*;[109]) t. l. (*Gernez*.[115], [116])
286. „ kaliumjodid. kk —.
287. Kupferchlorür. Geschmolzen und erstarrt —. Pulv. —.
288. „ chlorid. kk —.
289. „ kaliumchlorid. kk —.
290. „ oxyd. Pulv. —.

(286–290: 109)

291. „ sulfat. 3—5 cm Krist. —. (*Trautz*[109]; t. l. (*Gernez*,[115], [116])
292. „ ammoniumsulfat. Hexahydrat. 3—5 mm Krist. —.
293. Cupriammoniumsulfat. kk —.
294. Kupfernitrat. 2—3 cm Krist. —.
295. „ karbonat. Pulv. —.
296. Silberoxyd, Pulv. —.

(292–296: 109)

297. „ jodat. t. l. (*Gernez*[115]).
298. „ sulfat. kk —.
299. „ nitrit. kk —.
300. „ nitrat. $^1/_2$—1 cm Krist. —. Geschmolzen und erstarrt —.

(298–300: 109)

301. Quecksilberchlorür. Krist. t. l., subl. nicht t. l. (*Scheele*[25]); subl. und pulv. —. (*Trautz*[109]); krist. t. l. (*Phipson*[31], [32]) Tetragonal-holoëdrisch.
302. „ chlorid. Subl. —. Subl. Stücke —.
303. „ jodid. Subl. —.
304. „ oxyd. Gelb u. Rot —.
305. Merkurosulfat. Pulv. —.
306. Merkuri „ kk —.

(302–306: 109)

307. Merkuronitrat. $^1/_2$—2 cm. Krist. —. (*Trautz*[109]; t. l. (*Gernez*[115], [116]).
308. Merkurinitrat. $^1/_2$—2 cm Krist. —.
309. Weißer Präcipitat. —.
310. Bleibromat. 1—2 mm Krist. —.
311. „ jodat. Geschmolzen und erstarrt —.
312. „ oxyd. Pulv. —.

(308–312: 109)

313. Mennige. Pulv. —.
314. Bleisuperoxyd. Pulv. —.
315. „ nitrat 1/2—1 cm Krist. —.
316. „ karbonat —.

} 109)

317. Sekund. Bleiphosphit. t. l. (*Gernez* [115], [116]).
318. Thalliumprotochlorid. kk —.
319. Thallonitrat. kk —.

} 109)

320. Saur. Thalliumhypophosphat. t. l. (*Gernez*).
321. Prim. „ pyrophosphat. t. l. (*Gernez*)

} 115)

322. Thallokarbonat. Pulv. —.
323. Zinnchlorür. 2—3 cm Krist. —.
324. Natriumstannat. Pulv. —.

} 109)

325. Kaliumplatinchlorid. t. l. (*Gernez*).
326. Palladiumtetraammonprotochlorid. t. l. (*Gernez*).

} 115)

Also sind unter 326 anorganischen Stoffen 98 triboluminescent. Vielleicht ist die Vermutung nicht zu kühn, daß alle elektrisch nichtleitenden und nicht zu plastischen kristallisierbaren Stoffe sich in Form triboluminescenter Kristalle erhalten lassen.

2. Organische Stoffe.

a. Aliphatische Stoffe.

1. Paraffin —.
2. Calciumcarbid. 2—3 cm Stücke —.
3. Aluminiumcarbid. Pulv. —.
4. Äthylenjodid. kk —.
5. Jodoform. kk —.
6. Natriumäthylat. 1/2—1 cm Kristallstücke —.

} 109)

7. Cetylalkohol. —.
8. Diäthylsulfon. 1—2 mm Krist. —.
9. Kaliummethylsulfat. 2—5 mm Krist. —
10. Natriummethylsulfat. kk. —.
11. Tetramethylammoniumchlorid. kk —.
12. „ „ „ jodid. Sehr hell t. l. (*Trautz.*)
13. Aethylamin. 1—2 mm Krist. —.
14. Diäthylamin. kk. —.
15. Salzsaures Diäthylamin. 1—3 mm Krist. —.
16. Paraformaldehyd. Pulv. —.
17. Metaldehyd. —.
18. Metachloral. kk. —.
19. Chloralhydrat. 2—3 mm Krist. —.
20. Butylchloralhydrat. kk —.
21. Bromalhydrat. kk —.
22. Sulfonal. 2—3 mm Krist. —.
23. Trional. kk —.
24. Tetronal. kk —.
25. Acetonnatriumbisulfit. kk —.
26. „ amincoxalat. 2—30 mm Säulen, schwach t. l. (*Trautz.*)

} 109)

27. Kaliumformiat. t. l. (*Tschugaeff*;[86]) kk schwach t. l. (*Trautz*[109])
28. Natrium „ t. l. (*Gernez.*[115])
29. Ammoniumformiat. 1—2 mm Krist. hell t. l.; wasserhaltig, geschmolzen, alt und feucht nicht t. l. (*Trautz.*[109])
30. Lithium „ t. l. (*Gernez.*)
31. Calcium „ t. l. (*Gernez.*)
32. Strontium „ t. l. (*Gernez.*) } [115]
33. Zink „ t. l. (*Gernez.*)
34. Kupfer „ t. l. (*Gernez.*)
35. Blei „ 3—4 mm Krist. —.
36. Kaliumazetat. Wasserfrei. Temporär t. l. (*Trautz.*) } [109]
37. Kaliumazetat. Hydrat. —.
38. Natriumazetat. Wasserfrei. Temporär und Schwach permanent t. l. (*Trautz.*)
39. „ „ Hydrat. kk feucht, frisch dargestellt hell t. l., 1—2 mm Krist., alt nicht t. l. (*Trautz.*)
40. Lithium „ Wasserfrei. Geschmolzen und erstarrt temporär und schwach permanent t. l. (*Trautz.*)
41. Ammoniumazetat. Hydrat. Geschmolzen und erstarrt, feucht —.
42. Calcium „ kk —.
43. Strontium „ kk —.
44. Baryum „ kk —.
45. Cadmium „ kk —.
46. Silber „ 1—4 mm Nadeln —.
47. Kupfer „ 2—4 cm Stücke —.
48. Blei „ 2—5 mm Krist. —.
49. Uranyl „ kk, feucht, hell t. l. (*Tschugaeff*[86], [105]), *Trautz*[109]), *Gernez.*[115])
50. „ natriumazetat. t. l. (*Gernez.*[115])
51. Ammoniumvalerat. 1 mm Krist. —.
52. Myristinsäure. Pulv.
53. Palmitinsäure. Pulv. —.
54. Stearin „ Pulv. —.
55. Natriumstearat. kk —.
56. Crotonsäure. kk —.
57. Monochloressigsäure. 2—5 mm Krist. —.
58. Trichloressigsäure. kk —.
59. Monochlorcrotonsäure. kk —.
60. Chlorisocrotonsäure. kk —.
61. Formamid. kk —.
62. Chloralformamid. 1—2 mm Krist. —.
63. Azetamid. kk schwach t. l. (*Trautz,*)
64. Platinchlorwasserstoffsaures Neurin. 1 mm Krist. —.
65. Pinakon. 1—2 mm Krist. —.
66. Oxymethylsulfosaures Kalium. ½—3 cm Krist. —.
67. „ „ „ Baryum. kk —.
68. Erythrit. 2—5 mm Krist. —.

[109]

69. r-Erythrit. t. l. (*Gernez.*)
70. l-Erythrit. t. l. (*Gernez,*) } 115)
71. Razem. Erythrit. t. l. (*Gernez.*)
72. Mannit. t. l. (*Tschugaeff,*[86]) *Phipson;*[58]) kk —. (*Trautz.*[109])
73. Sorbit. t. l. (*Tschugaeff;*[86]) schwach t. l. (*Trautz.*[109])
74. Glykokoll. 1/2—1 1/2 cm Krist. schwach t. l., kk —. (*Trautz.*)
75. Salzsaures Glykokoll. 2—40 mm Krist.
76. Calciumlaktat. Pulv. —.
77. Leucin. Pulv. —.
78. Lävulinsäure. 2—4 mm Krist. —. } 109)
79. Oxalsäure. 2—4 cm Krist. —.
80. Kaliumoxalat. 3—7 mm Krist. alt, schwach t. l.; 1—3 cm Krist. —. (*Trautz.*)
81. Saures Kaliumoxalat. 2—4 cm Krist. —.
82. Neutr. Ammoniumoxalat. Schwach t. l. (*Tschugaeff,*[86]) *Trautz,*[109]) *Gernez*[115])
83. Saures Lithium „ t. l. (*Gernez.*[115])
84. Oxamid. Pulv. —.
85. Malonsäure. 1—2 mm Krist. —. } 109)
86. Bernsteinsäure. 3—15 mm Krist. schwach t. l. (*Trautz.*)
87. Ammoniumsuccinat. t. l. (*Gernez.*[115])
88. Succinimid. kk —.
89. „ quecksilber. Pulv. —.
90. Bernsteinsäureanhydrid. kk —. } 109)
91. Dehydrazetsäure kk —.
92. Sebacinsäure. Pulv. —.
93. r-Äpfelsäure. kk. —.
94. l- „ t. l. (*Tschugaeff.*[86])
95. Aktiv. Saur. Ammoniummalat. t. l. (*Gernez.*[115])
96. Inaktiv. Saur. Ammoniummalat. t. l. (*Gernez.*) } 115)
97. „ „ Calcium „ t. l. (*Gernez.*)
98. Asparagin. t. l. (*Tschugaeff*); 0,5—3 mm Krist. —. (*Trautz.*[109])
99. r-Weinsäure. 1—2 cm Krist. hell t. l.
100. Traubensäure. —. (*Tschugaeff;*[86]) kk —. (*Trautz.*[109])
101. Neutr. Kalium-d-Tartrat. 3—8 mm Krist. schwach t. l. (*Trautz,*[109]) *Gernez.*[115])
102. Saur. „ „ „ kk und 2—4 cm Krist. hell t. l. (*Trautz,*[109] *Gernez.*[115])
103. „ „ racemat. —. (*Tschugaeff;*[86]) kk —. (*Trautz;*[109]) t. l. (*Gernez.*[115, 116])
104. „ „ l-tartrat. t. l. (*Gernez.*)
105. „ Cäsium-d- „ t. l. (*Gernez.*)
106. Neutr. „ „ „ —. (*Gernez.*)
107. „ „ -l- „ —. (*Gernez.*)
108. „ „ racemat. t. l. (*Gernez.*) } 115)
109. Saur. Rubidium-d-tartrat. t. l. (*Gernez.*)
110. Neutr. „ „ „ t. l. (*Gernez.*)
111. „ „ -l- „ —. (*Gernez.*)

112. Neutr. Rubidiumracemat. t. l. (*Gernez.*)
113. Saur. „ „ t. l. (*Gernez.*) } 115)
114. „ „ -l-tartrat. t. l. (*Gernez.*)
115. „ Natrium-d-tartrat. $^1/_2$ cm Krist. —. t. l. (*Trautz*;[109]) t. l. (*Gernez.*[115, 116])
116. Neutr. „ „ „ 1 cm Krist. —. (*Trautz*;[109]) t. l. (*Gernez.*[115, 116])
117. Saur. „ -l- „ t. l. (*Gernez.*)
118. Neutr. „ -l- „ t. l. (*Gernez.*)
119. Saur. „ racemat. t. l. (*Gernez.*)
120. Neutr. Natrium „ t. l. (*Gernez.*) } 115)
121. Saur. Ammonium-d-tartrat. t. l. (*Gernez.*)
122. Neutr. „ „ „ t. l. (*Gernez.*)
123. „ „ -l- „ t. l. (*Gernez.*)
124. Saur. „ „ „ t. l. (*Gernez.*)
125. Saur. Ammoniumracemat. t. l. (*Gernez*).
126. Neutr. Lithium „ t. l. (*Gernez*).
127. „ „ -d-tartrat. —. (*Gernez*).
128. „ „ -l- „ . Mikrokrist. Pulv. —. (*Gernez*).
129. Saur. Thallium-d- „ t. l. (*Gernez*).
130. Neutr. „ „ „ t. l. (*Gernez*). } 115)
131. Saur. „ -l- „ t. l. (*Gernez*).
132. Neutr. „ „ „ t l. (*Gernez*).
133. Saur. Thalliumracemat. t. l. (*Gernez*).
134. Neutr. „ „ t. l. (*Gernez*).
135. Kaliumnatrium-r-tartrat. 2—4 cm Krist. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
136. „ „ -l- „ t. l.. (*Gernez*[115]).
137. „ antimonyl-r-tartrat. 2—6 mm Krist., schwach t. l. Pulv. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
138. Natriumammonium-r-tartrat. t. l. (*Gernez*).
139. „ „ -l- „ t. l. (*Gernez*).
140. „ thallium-r-tartrat. t. l. (*Gernez*).
141. „ lithiumracemat t. l. (*Gernez*).
142. Kalium „ „ t. l. (*Gernez*).
143. Rubidium „ „ t. l. (*Gernez*)
144. Cäsium „ „ t. l. (*Gernez*). } 115)
145. Ammoniumlithiumracemat. t. t. (*Gernez*).
146. Thallium „ „ t. l. (*Gernez*).
147. „ „ -r-tartrat. t. l. (*Gernez*).
148. Rubidium „ „ „ t. l. (*Gernez*).
149. Kaliumantimonylracemat. t. l. (*Gernez*).
150. Thallium „ -r-tartrat. t. l. (*Gernez*).

151. Schleimsäure. Pulv. —.
152. Diazetbernsteinsaures Äthyl. kk —.
153. Tricarballylsäure. 2—5 mm Krist. —.
} 109)

154. Akonitsaures Blei. kk —.
155. Citronensäure. 1/2—2 cm Krist. —.
} 109)

156. Ammoniumcitrat. t. l. (*Gernez*[115]).

157. Wismuth „ kk —.
158. Kaliumcyanid. 2—3 cm Stücke —.
159. Baryum „ kk feucht —.
} 109)

160. Silber „ t. l. (*Gernez*[115]).
161. Cupro „ Pulv. deutlich t. l. (*Trautz*[109]).
162. Quecksilbercyanid. Hell t. l. (*Tschugaeff*[86]); 2—5 mm Krist. t. l. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115]).

163. Ferricyanid. 2—3 mm Krist. —.
164. Kaliumferrocyanid. 0,5—1 cm Krist. —.
165. Natrium „ „ „
166. Ammoniumferrocyanid. „
167. Calcium „ „ Pulv. —.
} 109)

168. Lithiumkaliumferrocyanid. t. l. (*Gernez*[115]).
169. Kaliumferricyanid. 1—2 cm Krist. —.[109]).
170. Lithiumplatincyanür. t. l. (*Gernez*[115]).
171. Baryum „ „ t. l. hell (*Tschugaeff*[86]); pulv. t. l. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115]).
172. Magnesiumplatincyanür. 1/2—1 cm Krist. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115,116]).
173. Kaliumnatriumplatincyanür. t. l. (*Gernez*).
174. Yttriumplatincyanür. t. l. (*Gernez*).
} 115)

175. Nitroprussidnatrium. kk —.
176. „ „ kupfer. Pulv. —.
177. Kaliumcyanat. kk —.
} 109)

178. „ isocyanat. t. l. (*Tschugaeff*[86]), *Trautz*[109]).

179. Persulfocyansäure. kk —.
180. Kaliumrhodanat. 2—3 mm Krist. feucht —.
181. Ammoniumrhodanat. 2—3 mm Krist. feucht —.
182. Quecksilber „ kk —.
183. Senfölessigsäure. kk —.
} 109)

184. Harnstoff 2—8 mm Krist. —.
185. „ oxalat. kk —.
186. „ nitrat. kk —.
187. Methylurethan. 1/2—2 cm Krist. —.
188. Äthylurethan. kk —.
189. Kaliumxanthogenat. kk —.
190. Thiocarbamid. kk —.
191. Guanidinnitrat. kk —.
192. „ karbonat. kk —.
193. „ rhodanat. 2—3 mm Krist. —.
194. Nitroguanidin. kk —.
} 109)

195. Parabansäure. kk —.
196. Alloxan. 1—1 cm Krist. sehr schwach t. l. (*Trautz*).
197. Murexid. Pulv. —.
198. Allantoin. kk deutlich t. l. (*Trautz*).
199. Harnsäure. Pulv. —.
200. Coffëin. kk —.
201. Jodmethylcoffëin. 1/2—1 cm Krist. —.

(195–201: [109])

202. Rhamnose. t. l. (*Tschugaeff*[86]).
203. Galaktose. t. l. (*Trautz*[109]).
204. Dextrose. Pulv. —.[109]).
205. Saccarose. t. l. (*Heinrich*[26] u. *A.*).
206. Lactose. t. l. (*Phipson*[58]); Pulv. deutlich t. l. (*Trautz*[109]).
207. Zuckerkalk. Pulv. —.
208. Dextrin. Pulv. —.
209. Inulin. Pulv. —.

(207–209: [109])

210. Racemische Äpfelsäure —. (*Tschugaeff*[86]).

Also sind unter 210 aliphatischen Stoffen 96 triboluminescent.

b. Aromatische Stoffe.

1. Jodol. Krist. Pulv. —.
2. Antipyrin. kk —.
3. Pyramidon. kk —.
4. Imidazol. kk —.

(1–4: [109])

5. Amarin. t. l. (*Tschugaeff;*[86]) 3—8 mm Krist. t. l. (*Trautz.*[109])
6. Hydroamarin. Pulv. —.
7. a-Dinitroamarin. kk —.

(6–7: [109])

8. Lophin. t. l. (*Tschugaeff,*[86]) *Trautz.*[109])
9. Durol. kk —.
10. Hexamethylbenzol. kk —.
11. 1-4-Dichlorbenzol. kk —.
12. Hexachlorbenzol. kk —.
13. Dichlormetaxylol. kk —.
14. „ „ para „ kk —.
15. 4-Chlor-6-Brommetaxylol. kk —.
16. 5-Brom-ψ-Cumol. kk —.
17. 1-2-Dinitrobenzol. kk —.

(9–17: [109])

18. 1-3- „ t. l. (*Tschugaeff;*[86]) kleine Nadeln —. (*Trautz.*[109])
19. 2-4-6-Trinitrobenzol. kk —.
20. 1-4-Nitrotoluol. kk —.
21. 2-4-Dinitrotoluol. kk —.
22. 2-6- „ kk —.
23. 2-4-6-Trinitrotoluol. kk —.
24. 2-4-6-Trinitroxylol. Pulv. —.
25. 1-2-4-Dichlornitrobenzol. kk —.

(19–25: [109])

26. o-p-Dinitrochlorbenzol. 2—4 cm Krist. —.
27. 2-4-6-Trinitrochlorbenzol. 1—2 cm Krist. —. } 109)
28. o-Nitrobenzylchlorid. $^1/_2$—1 cm Krist. —.
29. Anilinchlorhydrat. Hell t. l. (*Tschugaeff.*[86]) $NH_2C_6H_5HCl$.
30. „ —. (*Tschugaeff.*[86]) $2NH_2C_6H_5.HCl$.
31. Anilinsulfat. Deutlich t. l. (*Trautz.*)
32. „ nitrat. Pulv. —.
33. m-Chlorazetanilid. kk —.
34. p-Nitroazetanilid. kk —.
35. o-Nitroanilin. kk —.
36. m- „ Nadeln —. } 109)
38. 2-4-Dinitroanilin. kk —.
37. p-Nitroanilin kk —.
39. 2-4-6-Trinitroanilin. kk —.
40. m-Nitrodimethylanilin. 2—3 cm Krist. —.
41. Diphenylamin. kk —.
42. Tetramethyldiphenylin ($C_6H_4 . N(CH_3)_2)_2$. t. l. mit bläulichem Licht. (*Reuland.*[64])
43. Oxydinitrodiphenylamin. Pulv. —.
44. 2-4-6-Hexanitrodiphenylamin. Pulv. —. } 109)
45. Triphenylmethylamin. kk —.
46. Hydrocyancarbodiphenylimid. kk —.
47. Formanilid. kk. —.
48. Azetanilid. t. l. (*Tschugaeff;*[86]) kk hell t. l. (*Trautz.*[109])
49. Methazetin. t. l. (*Tschugaeff;*[86]) kk —. (*Trautz.*[109])
50. Phenylglycinkali. Pulv. —. } 109)
51. Symm. Diphenylharnstoff. Pulv. —.
52. „ „ thioharnstoff. t. l. (*Tschugaeff;*[86]) kk —. (*Trautz.*[109])
53. p-Toluidin. 3—5 cm Krist. —.
54. o-Azettoluid. Nadeln —.
55. p-Benzoyltoluid. kk— . } 109)
56. Nitro-o-Toluidin. Pulv. —.
57. „ -p- „ „ —.
58. ψ-Cumidin. kk —.
59. Azet-ψ-Cumidin. kk .[109])
60. Benzoylmesidin. t. l. (*Tschugaeff.*[86])
61. m-Phenylendiamin. Pulv. —.
62. p- „ $^1/_2$—2 cm Krist. —.
63. 2-6-Toluylendiamin. 1 cm Krist. —.
64. Formazylmethylketon. kk —.
65. Diazoamidobenzol. Nadeln —. } 109)
66. Hydrazotoluol. kk —.
67. Azobenzol. 2—4 cm Krist. —.
68. o-Azoanisol. kk —.
69. Phenylhydrazinchlorhydrat. Pulv. —.
70. Triphenylphosphin. t. l. (*Tschugaeff.*) } 86)
71. Quecksilberdiphenyl. t. l. (*Tschugaeff.*)

72. Tribrombenzolsulfamid. Pulv. —.[109])
73. Sulfobenzid. t. l. (*Tschugaeff.*[86])
74. Dichlormethyl-p-tolylsulfon. t. l. (*Brugnatelli.*[75])
75. Sulfanilsäure. t. l. mit Nachwirkung. (*Tschugaeff;*[86]) kk —. (*Trautz.*[109])
76. Natriumsulfanilat. t. l. (*Gernez.*[115])
77. Phenol. 3—10 mm Krist. —.
78. o-Nitrophenol. kk —. 2—4 cm Krist. —.
79. „ natrium. Pulv. —.
80. m- „ t. l. (*Julius.*)
81. p- „ kk —.
82. 1-2-4-Dinitrophenol. kk —.

(77–82: [109])

83. Phenazetin. —. (*Brugnatelli.*[75]) kk —. (*Trautz.*[109])
84. Laktophenin. kk —.[109])
85. Phenol-p-sulfosaures Kalium. 0,1—3 cm Krist. hell t. l. (*Trautz.*[109])
86. Kaliumphenylenbisulfit. t. l. (*Gernez.*)
87. Natriumphenylsulfat. t. l. (*Gernez.*)

(86–87: [115])

88. Sozojodol. kk —.[109])
89. p-Kresol. kk —.
90. Thymol. $^1/_2$—2 cm Krist. —.
91. Kaliumthymol-p-sulfonat. kk —.

(89–91: [109])

92. Brenzcatechin. kk —.
93. Resorcin. t. l. (*Tschugaeff;*[86]) subl. t. l. (*Trautz.*[109])
94. Hydrochinon. t. l. (*Tschugaeff;*[86]) kk —. (*Trautz.*[109])
95. Orcin. kk —.[109])
96. Kreosolkarbonat. Sehr hell t. l. (*Trautz* und *Schorigin.*[107])
97. Pyrogallol. Subl. —.
98. Phloroglucin. Pulv. —.

(97–98: [109])

99. Quercit. t. l. (*Tschugaeff.*[86])
100. Benzochinon. kk —.
101. Chloranil. kk —.
102. Toluchinon. Nadeln —.
103. 6-Bromthymochinon. 1—7 mm Nadeln —.
104. Hydrobenzamid. kk —.
105. Paramidobenzaldehyd. kk —.
106. o-Nitrobenzaldehyd. kk —.
107. Tolylphenylketon. kk —.

(100–107: [109])

108. Pentadecylphenylketon. t. l. (*Krafft.*[61])
109. „ „ -p-tolylketon.[61]) t. l. mit hellem, grünem Licht, das an dem geschmolzenen und dann erstarrten Stoff noch Wochen lang nach dem Erstarren hervorgerufen werden kann. (*Krafft.*)
110. Heptadecyl-p-tolylketon. t. l. (*Krafft.*[61])
111. Saligenin. kk —.[109])
112. Vanillin. t. l. (*Tschugaeff;*[86]) kk —. t. l. (*Trautz.*[109])
113. Piperonal. kk —.
114. Benzoësäure. kk —.

(113–114: [109])

115. Calciumbenzoat. kk —.
116. Benzamid. kk —. Pulv. —. } 109)
117. Benzanilid. kk hell t. l. (*Tschugaeff,* [86]) *Trautz.* [109])
118. Hippursäure. Sehr hell t. l. (*Arnold,* [74]) *Pope* [72], [73], [80]); alte, 2—10 mm Krist. —.; alte, 1—8 mm Krist. —.; frisch dargestellte Krist. 1—2 cm —. (*Trautz.* [109])
119. p-Nitrobenzoësäure. kk —.
120. Baryummetanitrobenzoat. Pulv. —.
121. 2-4-6-Trinitrobenzoësäure. kk —. } 109)
122. Anthranilsäure. t. l. (*Tschugaeff.* [86])
123. p-Amidobenzoësäure. kk —. [109])
124. Saccharin. t. l. (*Pope,* [72], [73], [80]) *Arnold,* [74]) *Tschugaeff* [86]); nicht immer t. l. (*Pope*); subl. —. (*Pope*); Pulv. —. (*Trautz.* [109])
125. p-Toluylsäure. Pulv. —.
126. Phenylessigsäure. 1 cm Krist. —.
127. Zimtsäure. kk —.
128. o-Nitrozimtsäure. Pulv. —.
129. o-Nitrophenylpropiolsäure. Pulv. —. } 109)
130. Salicylsäure. t. l. (*Tschugaeff,* [86]) kk —. (*Trautz.* [109])
131. Lithiumsalicylat. Pulv. t. l.
132. Quecksilbersalicylat. Pulv. —.
133. Wismuth „ Pulv. —.
134. Salol. kk —. } 109)
135. Salophen. Sehr hell t. l. (*Richarz,* [83]) Pulv. t. l. (*Trautz.* [109])
136. m-Oxybenzoësäure. t. l. (*Tschugaeff.* [86])
137. p- „ „ „ Sehr schwach t. l. (*Tschugaeff,* [86]) Pulv. —. (*Trautz.* [109])
138. Anissäure. kk hell t. l. (*Trautz.* [109])
139. Tyrosin. t. l. (*Tschugaeff.* [86])
140. Mandelsäure. (115° Schmp.) kk —. [109])
141. l-Mandelsäurechloralid. t. l. (*Tschugaeff.* [86])
142. Racem. Mandelsäurechloralid. (*Tschugaeff.* [86])
143. Gallussäure. kk. —.
144. Tannin. Pulv. —. } 109)
145. Chinasäure. t. l. (*Tschugaeff.* [86])
146. Cumarin. Hell t. l. (*Tschugaeff* [86]).
147. o-Phtalsäure. kk —. [109]).
148. Phtalsäureanhydrid. Hell t. l. (*Tschugaeff* [86]).
149. Phtalimid. t. l. (*Tschugaeff* [86]). Pulv. —. (*Trautz* [109]).
150. Brompropylphtalimid. t. l. (*Tschugaeff* [86])
151. Diphtalyl. Pulv. —.
152. Isophtalsäure. Pulv. —.
153. Terephtalsäure. Pulv. —.
154. Natriumazo-o-phtalat, 2—3 mm Krist. —. } 109)
155. Succinylobernsteinsaures Äthyl. t. l. (*Tschugaeff* [86])

156. Diphenyl. kk —.
157. Benzidin. Pulv. —.
158. Metanitrobenzidin. kk —.
159. Carbazol. kk schwach t. l. (*Trautz*). } [109])
160. Diphensäure. kk —.
161. Benzophenon. 2—6 mm Krist. —.
162. Tetramethyldiamidobenzophenon. kk —.
163. Fluoren. kk —.
164. Triphenylmethan. t. l. (*Tschugaeff*[86]).
165. „ -Verbindung mit Benzol. t. l. (*Tschugaeff*). } [86])
166. „ „ „ Thiophen t. l. (*Tschugaeff*). }
167. Rosanilin. kk —.
168. Phenolphtalëin. Pulv. —. } [109])
169. Fluorescëinchlorid. kk —.
170. Dibenzyl. t. l. (*Tschugaeff*[86]).
171. Stilben. kk —.
172. Benzoin. kk —. } [109])
173. Hydrobenzoin. t. l. (*Trautz*).
174. α-Benzoinoxim. t. l. (*Tschugaeff*). } [86])
175. β- „ t. l. (*Tschugaeff*). }
176. Benzil. kk —.
177. α-Benzildioxim. kk —. } [109])
178. Naphtalin. kk —.
179. Benzoyl-α-Naphtylamin. t. l. (*Tschugaeff*[86]); geschmolzen und erstarrt t. l. (*Trautz*[109]).
180. β-Naphtylamin. t. l. (*Tschugaeff*[86]); 2—6 cm Kristallaggregate t. l. (*Trautz*[109]).
181. Benzoyl-m-Toluidin. Sehr hell t. l. (*Tschugaeff*[86]).
182. Azet-α-naphtalid. kk —.
183. „ -β- „ kk —.
184. Kalium-l-naphtylamin-8-sulfonat. Pulv. —. } [109])
185. β-Dinaphtylamin. kk —.
186. α-Naphtol. kk —.
187. β- „ t. l. (*Tschugaeff*[86]); Pulv. —. (*Trautz*[109]).
188. Benzoyl-β-naphtol. t. l. (*Tschugaeff*[86]).
189. Kalium-β-naphtolsulfonat. 1 mm Krist. hell t. l. (*Trautz*[109]).
190. Benzolazo-β-naphtol. kk —. } [109])
191. β-Naphtochinon. Pulv. —. }
192. Naphtonitril. t. l. (*Tschugaeff*). } [86])
193. Dinaphtyläther. t. l. (*Tschugaeff*). }
194. β-Naphtoxylessigsaures Äthyl. t. l. (*Julius*[109]).
195. Acenaphten. Sehr hell t. l. mit blauer Farbe. (*Tschugaeff*[86]).
196. Anthrazen. t. l. (*Tschugaeff*[86]); kk hell t. l. (*Trautz*[109]).
197. Bibromanthrazen. kk —.[109])
198. Anthrachinon. t. l. (*Tschugaeff*[86]); kk hell t. l. (*Trautz*[109]).

199. Dinitroanthrachinon. Pulv. —.
200. Natrium-m-anthrachinonsulfonat. Pulv. —.
201. Alizarin. Nadeln. —.
202. Phenantren. kk —.
203. Phenanthrolin. Pulv. —.
204. Phenanthrenchinon. kk —.
205. Chrysen. kk —.
206. Reten. 1 cm Krist. —.

} 109)

207. α-Methylindol. t. l. (*Tschugaeff*[86]).
208. Nikotinsäure. Pulv. —.
209. Piperin. 2—5 mm Krist. —.
210. Chinolin-d-tartrat. kk. hell t. l. (*Trautz*).
211. Chinolinchloroplatinat. kk —.
212. ana-Nitrochinolin. kk —.
213. o-ana-Dinitrochinolin. kk .
214. o-Oxäthyldinitrochinolin. Pulv. —.
215. Chinolin-o-sulfosäure. kk —.
216. α-Oxychinolinsulfosäure. kk.

} 109)

217. d-N-Äthyl-α-chinolon t. l. bläulich.
218. ana-
219. para- } Nitroäthylchinolon. —.
220. β-
221. γ- } Bromäthylchinolon. —.
222. N-Methylchinolon.
223. p-
224. ana.-
225. γ-
226. β- } Brommethylchinolon. —.
227. p-
228. ana- } Nitromethylchinolon. —.
229. α-Nitro-p-Brommethylchinolon. —.

} (*Decker*[85])

230. Thallin. t. l. sehr hell grün. (*Curtius*).
231. Thallinsulfat. kk —.
232. Carbostyril. kk —.
233. Chinolinsäure. Pulv. —.
234. α-Phenylchinolin. t. l. außerordentlich hell. (*Trautz*).
235. o-Toluchinolin-α-sulfonsäure. kk sehr hell t. l. (*Trautz*).

} 109)

236. Cinchoninsäure. kk hell t. l. (*Trautz*).[109]).
237. Chininsäure. Pulv. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
238. Calciumchinat. t. l. (*Gernez*).
239. Magnesiumchinat. t. l. (*Gernez*).

} 115)

240. py-Bromisochinolin. Feuchte Nadeln 1—20 mm sehr hell t. l. (*Trautz*[109]).
241. Papaverin. t. l. (*Decker*[85]); geschmolzen und erstarrt sehr hell t. l. mit Nachwirkung (*Trautz*).
242. „ bromäthylat. kk —.
243. „ jodmethylat. kk —.

} 109)

244. Phenylakridin. t. l. (*Tschugaeff*[86]).
345. Methylakridon. —. (*Decker*[?]).
246. Phenyl-ψ-Naphtakridin. Pulv. sehr hell t. l. (*Trautz*).
247. „ benz-α-naphtakridin. kk —.
248. Azophenylenphenazin. kk —.
249. α-β-Naphtazin. kk —.
} [109])
250. Menthol. t. l. (*Tschugaeff*[86]); kk schwach t. l. (*Trautz*[109]).
251. l-Menthonoxim. t. l. (*Tschugaeff*).
252. Menthylkarbonat. t. l. (*Tschugaeff*).
} [86])
253. Benzoyl-
254. a-Naphtoyl
} Menthylamin. t. l. (*Tschugaeff*).
255. Menthylsuccinat.
256. „ stearat.
257. „ phenylpropionat.
258. „ β-naphtoëat.
259. „ methylslicylat.
} t. l. (*Tschugaeff*).
260. r-H_2S-Carvon. t. l.
261. l- „ „ t. l.
262. Racem. H_2S-Carvon. —.
} (*Tschugaeff*).
} [86])
263. Terpinhydrat. t. l. (*Tschugaeff*[86]). 2—4 mm Krist. hell t. l. (*Trautz*[109]).
264. Borneol. 1—2 mm Krist. —.[109]).
265. r-Monobromcampfer. t. l. (*Tschugaeff*[86]).
266. Campfersäure. kk hell t. l. (*Trautz*[109]).
267. Natriumcamphorat. Pulv. —. (*Trautz*[109]); t. l. (*Gernez*[115, 116]).
268. Natriumnaphtionat t. l. (*Gernez*[115]).
269. r-Campferoxim. t. l.
270. l- „ t. l.
271. Racem. Campferoxim. —.
272. Zimtsäurebornylester. t. l.
273. r-Benzylbornylamin. t. l.
274. Fenchon. t. l.
275. Thujonoxim. t. l.
} (*Tschugaeff*[86]).
276. Amygdalin. kk —.
277. Salicin. Pulv. —.
278. Coniferin. kk hell t. l. gelblich. (*Trautz*).
} [109])
279—302. Santoninderivate. Darunter 13 t. l., welche alle optisch aktiv. (*Andreocci*[70, 71, 82]).
303. Cholesterin. t. l.
304. Amyrin. t. l.
305. Alantolakton. t. l.
} (*Tschugaeff*[86])
306. Loretin. Pulv. —. t. l.
307. „ natrium. Pulv. —.
308. Lorenit. Pulv. —.
309. Kairin. Pulv. —.
} [109])

310. Cocain.
311. „ chlorhydrat.
312. „ jodhydrat.
313. „ nitrat.
314. „ tartrat.
315. „ citrat.

} t. l. (*Tschugaeff*[86])

316. Cocainsalicylat.
317. Chinin.
318. „ chlorhydrat.
319. „ bichlorhydrat.
320. „ bromhydrat.
321. „ bibromhydrat.
322. „ jodhydrat.
323. „ fluorhydrat.
324. „ chlorat.
325. „ bromat.
326. „ jodat.
327. „ sulfat.
328. „ bisulfat.
329. „ nitrat.

} t. l. (*Tschugaeff.*[86])

330. „ hypophosphit.
331. „ arseniat. Pulv. —.
332. „ azetat. Pulv. —.

} [109])

333. „ valerat. t. l. (*Landerer.*[58])
334. „ stearat.
335. „ oxalat.
336. „ succinat.

} t. l. (*Tschugaeff.*[86])

337. „ r-tartrat, neutr.
338. „ l-tartrat, neutr.
339. „ racemat, „
340. „ r-tartrat, sauer.
341. „ d-tartrat, „
342. „ racemat, sauer.

} t. l. (*Gernez.*[115])

343. „ benzoat. t. l. (*Tschugaeff*;[86]) Pulv. deutlich t. l. (*Trautz.*[109])
344. „ zimtsaures. t. l. (*Tschugaeff.*[86])
345. „ salicylat. Pulv. deutlich t. l. (*Trautz.*[109])
346. „ monochlormethylat. kk oder Pulv. hell t. l.; 2—4 mm Krist. —.
347. „ dibromäthylat. 1—2 mm Krist. schwach t. l.
348. „ monojodmethylat. kk deutlich t. l.; Pulv. —.
349. „ dijodmethylat. kk —.
350. „ harnstoffchlorhydrat. 2—3 mm Krist. sehr hell t. l.

} (*Trautz.*[109])

351. Apochinin. Pulv. —.
352. Cinchonin. t. l. (*Tschugaeff*[86]); 1—3 mm Krist. schwach t. l. (*Trautz.*[109])

353. Chinchonin chlorhydrat. t. l. (*Tschugaeff*[86]); Pulv. hell t. l. (*Trautz.*[109])
354. „ jodhydrat. Pulv. —.[109])
355. „ sulfat. t. l. (*Tschugaeff.*[86])
356. „ oxalat. kk —.
357. „ jodmethylat. Pulv. —.
358. Benzylcinchoninchlorid. kk —.
359. a-Phenylcinchoninsaures Silber. Pulv. —.

} [109])

360. Saures Cinchonin-r-tartrat.
361. „ „ -l- „
362. „ „ racemat.

} t. l. (*Gernez.*[86])

363. Cinchonidin. t. l. (*Tschugaeff.*[86]) 3—5 mm Krist. —. ½—1 cm Krist. —. (*Trautz.*[109])
364. „ chlorhydrat. t. l. (*Tschugaeff*[86]); 3—6 mm Krist. t. l. (*Trautz.*[109])
365. „ bromhydrat. kk —.[109])
366. „ jodhydrat. kk hell t. l. (*Trautz.*[109])
367. „ bijodhydrat. t. l. (*Tschugaeff.*[86])
368. „ sulfat. t. l. (*Tschugaeff*[86]); sehr hell t. l. (*Trautz.*[109])
369. „ tetrasulfat. 2—4 cm Krist. sehr hell t. l. (*Trautz.*[109])
370. „ dijodmethylat. kk —.
371. 2-Jodäthylcinchonidin-l-methyljodid. 2—3 mm Krist. —.
372. Homocinchonidin. kk —. Pulv. —.
373. „ chlorhydrat. 3—5 mm Krist. —. ½—1 cm Krist. —. (*Trautz.*)
374. Chinidin. 1—3 mm Krist. hell t. l. (*Trautz.*)
375. „ jodhydrat. Pulv. sehr hell t. l. (*Trautz.*)
376. „ monojodmethylat. kk sehr hell t. l. (*Trautz.*)
377. Chinoidintannat. Pulv. —.
378. Cinchotin. Pulv. —.
379. Cinchotenin. kk —. Pulv. —.
380. Cinchotenidin. Pulv. —.
381. Cinchomeron. Pulv. —.
382. Conchinin. 1—3 mm Krist. hell t. l. (*Trautz.*)
383. „ sulfat. kk sehr hell t. l. (*Trautz.*)

} [109])

384. Cinchonamin. t. l. (*Tschugaeff*[86]); sehr hell t. l. (*Trautz.*[109])
385. „ chlorhydrat. t. l. (*Tschugaeff.*[86])
386. „ nitrat. t. l. (*Tschugaeff.*[86])
387. Tropin. t. l.
388. Ecgonin. t. l.
389. Hyoscyamin. Schwach t. l.
390. Cuprëinsulfat. l. l.
391. Thebainchlorhydrat t. l.
392. Codëin. t. l.
393. Atropin t. l.
394. „ sulfat. t. l.
395. Narkotin. t. l.

} (*Tschugaeff.*[86])

396. Narcein. Pulv. —.
397. „ chlorhydrat. Pulv. —.
398. „ bromäthylat. kk —.
399. Morphinmethyljodid. Pulv. —.
400. Paracotoin. Pulv. —.
401. Pyrodin. Pulv. —.
402. Podophyllin. Pulv. —.
403. Melaninchlorhydrat. kk —.

} [109])

404. Strychnin. t. l. (*Tschugaeff.* [86])
405. Strychninsulfat. t. l. (*Tschugaeff* [86]).
406. Saures Strychnin-r-tartrat. t. l.
407. „ „ -l- „ t. l.
408. „ „ racemat. t. l.

} (*Gernez* [115]).

409. Brucin. t. l. (*Tschugaeff* [86]); Pulv. hell t. l. (*Trautz* [109]).
410. Saures Brucin-r-tartrat.
411. „ „ -l- „
412. „ „ racemat.
413. Neutr. „ -r-tartrat.
414. „ „ -l- „
415. „ „ racemat.

} t. l. (*Gernez* [115]).

416. Pilokarpin. t. l. (*Tschugaeff* [86]).

Also sind unter 416 aromatischen Stoffen 199 tribolumineszente.

Bezüglich der scheinbaren Widersprüche (s. weiter unten) zwischen den Ergebnissen von *Tschugaeff* und *Gernez* einerseits, und denen von *Trautz* andrerseits, sowie denen von *Trautz* unter sich, ist zu beachten, einmal, daß die ersterwähnten Forscher nur in wenigen Fällen angeben, welche Stoffe bei ihrer Untersuchung *nicht* tribolumineszierten, und ferner, daß die von *Trautz* benützten Präparate zum größten Teil sehr alt waren. *Gernez* hat aus diesen Widersprüchen unannehmbare Schlüsse gezogen (vgl. *M. Trautz.* Phys. Zeitschr. *10.* S. 255—258. (1909.)

5. Tribolumineszenz und chemische Zusammensetzung.

Tribolumineszenz ist, soweit wir bis jetzt unterrichtet sind, keine Eigenschaft bestimmter Stoffe, sondern eine Eigenschaft bestimmter Präparate von Stoffen. Mindestens gibt es Stoffe, die anscheinend unter allen Umständen tribolumineszieren, während andere dies nur tun, wenn sie auf bestimmte Weise dargestellt wurden und überhaupt eine ganz bestimmte Vorgeschichte haben.

Pope hat die Vermutung ausgesprochen, daß sich das vielleicht durch gewisse Verunreinigungen in den Kristallen erklären lasse, ähnlich wie *Verneuil* und *Lenard* die Phosphoreszenz zu bestimmten Verunreinigungen in Beziehung bringen konnten. Erst kürzlich hat *A. Karl* [113, 114]) eine Arbeit veröffentlicht, worin er Verunreinigungen als die Ursache der Tribolumineszenz ansieht. Er hat diese Vermutung an einer Anzahl von Mischungen geprüft, die er durch gemeinsame Fällung und Verdampfung zur Trockne aus den Komponenten herstellte. So fällte er Zinksulfid oder Zinkoxyd, die

als Verdünnungsmittel dienten, unter Zusatz verschiedener Triboluminogene, wie er die erregenden Metalle nennt, z. B. mit Ag, Pb, Wo, Sn, Bi, Cu, Cd, Ni, Mn, Ur, Ta, Nb, Th, Fe, Cr, Zr, Ca, Ba, V, Pr, Sa, D, Mg, Si. Dann erhitzte er die Präparate auf hohe Temperatur, die Sulfide im H_2S-Strom.

Die Tribolumineszenzfarbe hing dann ab vom Triboluminogen (blau bei Pb, orange bei Mn) und vom Verdünnungsmittel (blassviolett bei TiO_2ZnO), dunkelgrün bei (TiO_2ZnS) und war nicht gleich der Phosphoreszenzfarbe der Präparate.

Für die Helligkeit galt ein Optimumgesetz, ähnlich dem für die Kathodolumineszenz. D. h. bei Einhaltung eines ganz bestimmten Massenverhältnisses vom Triboluminogen zum Verdünnungsmittel war die Tribolumineszenz am hellsten. Dieses Optimumverhältnis war z. B. für die Tribolumineszenz von WoO_4ZnS $1/_{\infty}$ W, für (MnZn)S $1/_{\infty}$ Mn, für (BaZn)S $1/_{\infty}$ Ba, für (PbZn)S $1/_{\infty}$ Pb, für (UrZn)S $1/_{\infty}$ Ur, es fällt also nicht zusammen mit dem Optimumverhältnis bei Kathodolumineszenz oder bei Phosphoreszenz.

Vollständige Reinigung der Verdünnungsmittel von Triboluminogenen brachte jede Tribolumineszenz zum Verschwinden.

So interessant und wertvoll nun auch diese Tatsachen sind, so ist es doch fraglich, ob sie den in vorliegendem Referat als Tribolumineszenz bezeichneten Erscheinungen zuzurechnen sind, und nicht vielmehr verwickeltere Phänomene sind. Beziehen sich doch die Versuche von *Karl* nicht auf definierte Kristalle.

Alles in allem läßt sich sagen, daß wir bis jetzt noch keinen zureichenden Grund haben, *nur* „feste Lösungen", bezw. Mischkristalle als tribolumineszenzfähig anzusehen. Ebensowenig ist es bis jetzt möglich, alle Tribolumineszenz auf Umwandlungen in andere Modifikationen oder auf thermische Nachwirkung zurückzuführen. Einstweilen muß man noch alle diese drei Erklärungsmöglichkeiten und vielleicht nicht bloß diese in Rücksicht ziehen. Wir haben noch viel zu wenig Kenntnis von der chemischen Reinheit und kristallographischen Beschaffenheit triboluminescenter und nicht triboluminescenter Kristalle desselben Stoffs. Eine Untersuchung, wie die berühmte von *Lenard* und *Klatt*, tut hier not.

Mit diesen Tatsachen steht im engsten Zusammenhang, daß wir bestimmte Beziehungen zwischen Fähigkeit zur Tribolumineszenz und chemischer Zusammensetzung nur mit Vorbehalt aufstellen dürfen. Wäre es doch sehr wohl möglich, daß ganze Klassen von Stoffen leicht bestimmte Verunreinigungen enthalten und daß dann die Neigung zur Tribolumineszenz auf diese Verunreinigungen und nicht auf die reinen chemischen Individuen zurückginge. Neigung zur Übersättigung oder zu thermischer Nachwirkung oder zu Modifikationsänderung könnte auch bei ganzen chemischen Stoffklassen vorkommen. Bezüglich der Modifikationsänderung ist beachtenswert, daß *isomorphe Stoffe oft gemeinsam die Neigung zur Tribolumineszenz* haben. Das kann natürlich auch wieder mit der Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, in Zusammenhang gebracht werden.

Je komplizierter das Molekül konstituiert ist, desto häufiger pflegt man an dem betreffenden Stoff *Tribolumineszenz* zu bemerken. Diese Tatsache hat schon frühzeitig die Aufmerksamkeit erregt und ist vom Standpunkt der Erklärung der Tribolumineszenz durch piëzoelektrische Entladungen nicht verwunderlich, da im großen und ganzen Stoffe mit komplizierteren Molekülen weniger symmetrische Kristallform haben und dies dann wieder öfter zu piëzoelektrischer Erregbarkeit führt.

Mit dieser Erklärung stimmt auch die Tatsache, daß *Leiter der Elektrizität nie tribolumineszieren.*

Folgende Stoffklassen enthalten oft tribolumineszente Stoffe:
Halogenide, Halogenate, Nitrate, Sulfate, Seleniate, Chromate, Phosphate, Borate. Formiate, Azetate, Oxalate, *Tartrate*, Cyanide, Zucker; organische Stoffe, die OH- oder CO-Gruppen oder sekundär oder tertiär gebundenen Stickstoff enthalten; insbesondere Alkaloide.

Man beachte die Wichtigkeit der Anionen.

A. Andreocci[70, 71, 82]) stellte eine Reihe von Beziehungen auf zwischen optischer Aktivität und Tribolumineszenz, die von *Tschugaeff* bestätigt und erweitert, von *Gernez*[115]) z. T. entkräftet wurden. Es sind folgende:

1. Optische Antipoden zeigen entweder beide Tribolumineszenz oder sie fehlt beiden. So fand *Andreocci:*

l-santonige Säure (Schmp. 180°) schwach tribolumineszent.
r- „ „ „ „ „
l-Santonigsäureäthylester (Schmp. 116°) stark tribolumineszent.
r- „ „ „ „
l-Aethyldesmotroposantonin (Schmp. 82°) „ „
r- „ „ „ „ „ „
l-Acetyl „ „ (Schmp. 154°) nicht „
r- „ „ „ „ „ „

Tschugaeff fügte hinzu:

r-Campferoxim
l- „
r-H_2S-Carvon
l- „
} tribolumineszent.

Gernez fand übereinstimmend damit (s. S. 108)
Nr. 69, 70.
S. 108 und 109.
Nr. 102, 104, 106, 107, 109, 114—118, 121, 123, 127, 129—132.
S. 119 und 120.
Nr. 360, 361, 406, 407, 410, 411.
Doch fand *Gernez* im Gegensatz dazu (s. S. 108):
Nr. 110, 111.

2. Kristalle von Racemverbindungen sind nicht tribolumineszent, auch wenn ihre Komponenten tribolumineszieren.

Andreocci führt zur Bestätigung an:
Racemische Santonigsäure (Schmp. 153°) nicht tribolumineszent.

Racemischer Santonigsäureäthylester
„ Desmotroposantonin
„ Äthyldesmotroposantonin
„ Acetyl „ „
} nicht tribolumineszent.

Tschugaeff fügt hinzu:

S. 108 und 111	wogegen	S. 108.
Nr. 100, 103, 210.		Nr. 99, 102.
S. 114 und 117.		S. 114.
Nr. 142, 262, 271.		Nr. 141.

Gernez findet im Gegensatz zu der Regel:
S. 108 und 109.
Nr. 71, 103, 108, 112, 113, 119, 120, 125, 126, 133, 134, 141, 143—146, 149
S. 118, 119 und 120.
Nr. 339, 362, 408, 412, 415.

3. Optisch-Aktive Isomere, die nicht Antipoden sind, verhalten sich hinsichtlich ihrer Triboluminescenz *nicht* gleich.

Andreocci führt dafür an:

r-Desmotroposantonin	(Schmp. 260°)	nicht triboluminescent.
r- „ „	(Schmp. 189°)	mäsig „
l- „ „	(Schmp. 194°)	stark „
r-Äthyldesmotroposantonin	(Schmp. 169°)	nicht „
l- „ „ „	(Schmp. 82°)	stark „
r-Acetyl „ „	(Schmp. 156°)	„ „
l- „ „ „	(Schmp. 154°)	nicht „
l-Desmotroposantonige Säure	(Schmp. 176°)	stark „
r-Santonige Säure	(Schmp. 180°)	schwach „
l-Äthyldesmotroposantonige Säure	(Schmp. 127°)	stark „
r- „ santonige Säure	(Schmp. 120°)	nicht „

4. Aktive Doppelverbindungen aus Nichtantipoden können triboluminescieren. Z. B. triboluminesziert l-Acetyldesmotroposantonin (Schmp. 142°), allerdings schwächer, als seine rechtsdrehende Komponente.

Man wird diese Beziehungen, nach den zahlreichen von *Gernez* aufgefundenen Widersprüchen nicht aufrechterhalten können. Ob sie aber gar nichts Tatsächliches enthalten, ist immerhin fraglich. Ist doch die sehr verschiedene Reproduzierbarkeit der Triboluminescenz die größte Schwierigkeit, die ihrer Erforschung im Wege steht, und es kann daher in den *Andreocci*'schen Regeln vielleicht ein richtiger Kern stecken, der der *Wahrscheinlichkeit,* bei den betreffenden Stoffen Triboluminescenz zu erhalten entspricht. Die Widersprüche, die von der schlechten Reproduzierbarkeit der Triboluminescenz herrühren, lassen sich alle in den Erfahrungssatz zusammenfassen:

Anscheinend unverletzte Kristallindividuen eines und desselben Stoffs verhalten sich oft verschieden, hinsichtlich ihrer Triboluminescenz. Einige Individuen können starke, andere mittlere, wieder andere gar keine Triboluminescenz aufweisen und das sogar, wenn sie sich aus derselben Lösung abgeschieden haben.

Dem entspricht eine auffallend große Anzahl von Widersprüchen zwischen den Angaben verschiedener Forscher. Manchmal gelingt es, die Ursache der verschiedenen Ergebnisse auf verschiedene Darstellungsweisen der Kristalle zurückzuführen, oft aber auch nicht. Andrerseits wiederum ist eine solche Verschiedenheit bei vielen Stoffen noch nicht beobachtet worden. Es gibt also Stoffe, die immer oder nie triboluminescent befunden worden sind, andere aber, die manchmal triboluminescent befunden wurden, manchmal nicht und zwar unter Umständen vom selben Beobachter. In der oben gegebenen Tabelle sind derartige Widersprüche zu finden. Wir wollen sie im folgenden eingehender betrachten.

Der Stoff, an dem solche Differenzen zuerst beobachtet wurden, ist das Arsentrioxyd.

1. Arsentrioxyd. *H. Rose*[46,50]) und viele andere Beobachter nach ihm fanden, daß es spätestens einige Wochen nach der Darstellung nicht mehr zur Tribolumineszenz erregt werden kann, während *Gernez*[115, 116]) durch langsame Kristallisation ein Präparat erhielt, das noch nach Jahresfrist hell leuchtete.

2. Saccharin fand *Pope*[72, 73, 80]) tribolumineszent, wenn er es aus Azeton kristallisierte. Doch waren nicht alle Kristalle, die sich aus derselben Lösung abgeschieden hatten, erregbar. Von 23 versagte einer. Sublimiertes Saccharin war nicht tribolumineszent. Hier, wie beim Arsentrioxyd waren aktive und inaktive Kristalle optisch und chemisch, soweit zu bemerken, identisch.

3. Kaliumchlorid zeigt manchmal, aber nicht immer Fällungslumineszenz.[66, 109]) Es tribolumineszierte nicht in 2—5 mm Kristallen, die aus wässriger Lösung erhalten waren, wohl aber als erstarrte Schmelze[109])

4. Kaliumbromid verhielt sich ähnlich.[109]) *Gernez* hatte tribolumineszente Kristalle in Händen.[115, 116])

5. Kaliumjodid verhielt sich wie Kaliumchlorid.[109, 115, 116])

6. Kaliumchlorat, an dem *Phipson*[58]) Tribolumineszenz gefunden hatte, war nicht tribolumineszent in Kristallen, die *Trautz*[109]) untersuchte.

7. Kaliumnitrat. Alte Kristalle aus wässriger Lösung oder alte erstarrte Schmelze war nicht tribolumineszent, wohl aber frische Schmelze, während die Temperatur von 160° auf 50° sank.[109]) (Vgl. Dimorphismus.)

8. Natriumchlorid verhielt sich, wie Kaliumbromid.[109, 115, 116])

9. Natriumfluorid fand *Gernez*[115]) dauernd tribolumineszent, während *Trautz*[109, 116]) an ein Jahr alten Kristallen kein Leuchten mehr wahrzunehmen vermochte, wohl aber bei frischen, selbst, wenn diese längere Zeit erhitzt worden waren.

10. Natriumbromat fanden *Trautz* und *Schorigin*[107]) ausgeprägt temporär tribolumineszent, während *Gernez*[114, 115]) durch ausnehmend langsame Kristallisation permanent tribolumineszente Kristalle erhalten hat.

11. Borsäure fand *Trautz*[109]) in kleinen Kristallen nicht tribolumineszent, während *Gernez*[115, 116]) mit Erfolg größere Kristalle untersuchte.

12. Kaliumjodat verhielt sich ebenso.
13. Baryumjodit desgleichen.
14. Mononatriumphosphat desgleichen. [109, 115, 116])
15. Ammoniumalaun desgleichen.
16. Cäsiumalaun desgleichen.

17. Rubidiumalaun fand *Trautz*[109]) in 1 cm großen Kristallen nicht tribolumineszent, während *Gernez*[115, 116]) an anderen Kristallen die Tribolumineszenz beobachtete.

18. Cerosulfat.
19. Uranylsulfat. [109, 115, 116])

20. Lithiumsulfat wurden in kleinen Kristallen von *Trautz*[109]) ohne Erfolg, in größeren von *Gernez*[115, 116]) mit Erfolg untersucht.

21. Merkuronitrat in schlecht ausgebildeten Kristallen von *Trautz*[109]) ohne, von *Gernez*[115, 116]) mit Erfolg untersucht.

22. Kupfersulfat bildet einen der bemerkenswertesten Fälle. Schon *P. Heinrich*[26]) hatte beim Zerbrechen großer, wohlausgebildeter Kristalle kein Leuchten beobachten können. Dasselbe fand *Trautz*,[109]) als er 3—5 cm große Kristalle, die auch gut ausgebildet waren, zerdrückte und zerbrach. *Gernez*[115, 116]) hat jedoch Kristalle gehabt, die beim Zerbrechen leuchteten.

23. Nickelammoniumsulfat von *Trautz*[109]) in sehr schönen 1—2 cm großen Kristallen, nicht tribolumineszent befunden, war in einem anderen von *Gernez*[115, 116]) untersuchten Präparat tribolumineszent.

24. Cadmiumnitrat von *Trautz*[109]) in 1—2 cm großen Stücken erstarrter Schmelze nicht tribolumineszent befunden, war es sehr wohl in einem anderen, *Gernez*[115, 116]) vorliegenden Präparat.

25. Natriumpyrophosphat in 3—8 mm großen Kristallen von *Trautz*[109]) ohne, in einem anderen Präparat von *Gernez*[115, 116]) mit Erfolg untersucht.

26. Kalialaun. Auch hier ist der Widerspruch zwischen *Gernez's*[115, 116]) und *Trautz's*[109]) beiderseits an großen Kristallen ausgeführten Versuchen auffallend. Der letztere fand keine Tribolumineszenz.

27. Magnesiumplatincyanür verhielt sich ebenso.[109, 115, 116])

28. Natriumbromid fand *Gernez*[115, 116]) in Form erstarrter Schmelze tribolumineszent, während *Trautz*[109]) an kleinen, feuchten Kristallen keine Tribolumineszenz auffand.

29. Ammoniumformiat fand *Trautz*[109]) in Form von 1—2 mm großen Kristallen sehr hell tribolumineszent, während er an der erstarrten Schmelze diese Eigenschaft nicht zu finden vermochte.

30. Wasserhaltiges Natriumazetat untersuchte *Trautz*[109]) in 1—2 mm großen alten Kristallen, die er nicht tribolumineszent fand, ferner in feuchten, kleinen, frischen Kristallen, die tribolumineszierten.

31. Strontiumchlorat. Hier fand *Trautz*[109]) an einem alten Präparat Tribolumineszenz, nicht aber an einem frischen.

32. Mannit. *Tschugaeff,*[86]) *Phipson*[85]) und *Gernez*[115, 116]) hatten tribolumineszente Kristalle, *Trautz*[109]) dagegen nicht.

33. Glykokoll fand *Trautz*[109]) nur in etwa 1 cm großen Kristallen tribolumineszent, nicht in kleinen.

34. Neutrales Kaliumoxalat in 1—3 cm großen Kristallen fand *Trautz*[109]) nicht tribolumineszent, wohl aber ein anderes Präparat (3—7 mm große Kristalle), allerdings schwach.

35. Asparagin hatte *Tschugaeff*[86]) tribolumineszent befunden, während *Trautz*[109]) schöne ½—3 cm große Kristalle nicht tribolumineszent fand.

36. Kaliumantimonyltartrat. *Trautz*[109]) fand 2—6 mm große Kristalle schwach, das Pulver nicht tribolumineszent, *Gernez*[115, 116]) beobachtete auch die Tribolumineszenz des Salzes.

37. 1—3 Dinitrobenzol hatte *Tschugaeff*[86]) tribolumineszent gefunden, *Trautz*[109]) prüfte feine Kristallnadeln ohne Erfolg.

38. Methacetin.

39. Symmetrischer Diphenylthioharnstoff,.

40. Sulfanilsäure.

41. Hydrochinon fand *Tschugaeff*[86]) alle tribolumineszent, während *Trautz,*[109]) der kleine Kristalle untersuchte, diese nicht tribolumineszent fand.

42. Hippursäure von *W. Arnold,*[74]) später auch von *W. J. Pope*[80]) tribolumineszent befunden und zwar hell tribolumineszent, war dies durchaus nicht in den Präparaten, die *Trautz*[109]) untersucht hat. Er prüfte 1—10 mm große, alte Kristalle und ganz frisch aus Wasser kristallisierte von 1—2 cm Länge, doch ohne jeden Erfolg.

43. p-Oxybenzoesäure, nach *Tschugaeff*[86]) sehr schwach tribolumineszent, war es garnicht bei den von *Trautz*[109]) an Pulver ausgeführten Versuchen.

44. Phtalimid desgleichen.

45. Die Verbindung von Triphenylmethan und Benzol tribolumineszieret nach *Tschugaeff* nicht, wenn frisch, wohl aber, wenn geschmolzen, kurze Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt und dann aus Äther oder Toluol umkristallisiert.

46. Die Verbindung von Thiophen und Triphenylmethan desgleichen.

47. β-Naphtol von *Tschugaeff*[86]) tribolumineszent befunden, von *Trautz*[109]) nicht tribolumineszent befunden, der Pulver untersuchte.

48. Cholesterin nach *Tschugaeff*[86]) tribolumineszent, ergab in kleinen Blättchen von *Trautz*[109]) untersucht keine Tribolumineszenz.

49. Chininmonochlormethylat. *Trautz*[109]) fand bei einem Präparat, feinen Kristallen und Kristallmehl helle Tribolumineszenz, während ein anderes, 2—4 mm große Kristalle sie nicht aufwies.

50. Chininmonojodmethylat fand *Trautz*[109]) in kleinen Kristallen, nicht aber in Pulverform tribolumineszent.

51. Cinchonidin, das bei der Untersuchung durch *Tschugaeff*[86]) Tribolumineszenz zeigte, fand *Trautz*[109]) nicht tribolumineszent. Er benützte 3—10 mm große Kristalle.

52. Natriumcamphorat. *Trautz*[109]) fand das Pulver nicht tribolumineszent. *Gernez* sah Tribolumineszenz an Kristallen.

53. Chininsäure desgleichen.

54. Calciumhypophosphit. *Tuson*[55]) beobachtete daran Tribolumineszenz, *Trautz*[109]) prüfte kleine Kristalle davon ohne Erfolg.

55. Quecksilberchlorür. *Phipson*[54, 58]) und lang vor ihm *Scheele*[28]) fanden kleine Kristalle davon tribolumineszent. Der Letztere beobachtete, daß wiederholte Sublimation die Fähigkeit zur Tribolumineszenz zerstört und *Trautz*[109]) hat gleichfalls am sublimierten Quecksilberchlorür sie nicht finden können.

6. Das Tribolumineszenzlicht.

Das Tribolumineszenzlicht geht i. allg. von nur kleinen leuchtenden Flächen aus, ist aber da meist sehr hell und dauert auch meist nur kurze Zeit.

Doch gibt es immerhin eine größere Anzahl „nachleuchtender" Stoffe. Solche sind z. B.[109])

Kaliumbromat, schwach.

Kaliumsulfat, frisch dargestellt, helles, aber kurzes Nachleuchten.

Calciumchlorid. Hexahydrat,[5]) als erstarrte Schmelze nachleuchtend.

Zucker.

Resorcin, sublimiert. Sehr helle Tribolumineszenz mit sehr langer Nachwirkung. Dreistündiges Erhitzen auf 100° verändert diese Eigenschaft des Stoffs nicht.

Kreosolkarbonat leuchtet ebenfalls lange und hell nach.

Saccharin aus Aceton kristallisiert. Nachwirkung der Tribolumineszenz ca. 3 sec.

Benzoyl-β-naphtylamin. Sehr helles Licht. Dauer der Nachwirkung 6—8 sec.

Papaverin. Erstarrte Schmelze.

Chininvalerat.[58])

Die Nachwirkung kann von mechanischer oder elektrischer Nachwirkung oder von Phosphoreszenz herrühren. Es liegt bis jetzt keine Ursache vor, noch andere Erklärungen dafür zu versuchen.

Die Helligkeit der Triboluminescenz ist auf gleichgroße leuchtende Flächen bezogen, nicht sehr verschieden.

Die Farbe der Triboluminescenz hängt nicht blos vom Absorptionsspektrum des betreffenden Kristalls ab. Sie ist in den meisten Fällen weiß oder violett (z. B. bei salzsaurem Anilin), oder bläulich (d-N-Äthyl-α-Chinolon), seltener grün (Pentadecylparatolylketon) oder gelb (Natriumfluorid). Rote Triboluminescenz wurde noch nicht mit Sicherheit beobachtet, soweit mir bekannt ist. Denn das Licht beim Schleifen sehr harter Stoffe dürfte auf Glühphänomene zurückzuführen sein.

Manchmal kann an der Farbe Fluoreszenz beteiligt sein.

Bis jetzt hat man selten das Spektrum der Triboluminescenz untersucht. Bei Zucker[78, 79]) ist dies geschehen. Ein rotierender Zuckerblock wurde mit einem Hammer angeschlagen und die geschlagene Stelle durch ein Spektroskop betrachtet. Das Spektrum war kontinuierlich und reichte nach kürzeren Wellen hin bis zur Linie F. *Levisons*[98]) Tribophosphoroskop, das zur Untersuchung jeder Triboluminescenz dienen soll, besteht aus einer rotierenden Scheibe, worauf die Kristalle aufgeklebt werden. Man erregt die Triboluminescenz durch ein dagegengehaltenes Stück Holz oder Metall. Hell gefärbtes Zinksulfid (Blende) sandte orangefarbenes Licht aus, das zwischen C und E lag. Die Nachwirkung, die sich hier, wie mit einem *Becquerel*'schen Phosphoroskop messen läßt, dauerte 0,02 sec.

Die Triboluminescenzspektren scheinen kontinuierlich zu sein, aber man kann das oft nicht mit Sicherheit sagen, da die Helligkeit oder Dauer meist zu klein ist.

Es ist kein Fall sicher bekannt, wo die Triboluminescenz sich als abhängig vom umgebenden Medium gezeigt hätte. Dies ist verständlich, da wir nur solche Erscheinungen als Triboluminescenz bezeichnet haben, die ihren Sitz in den Kristallen haben. Diejenige Triboluminescenz, die etwa beim Reiben außen an den Kristallen sich bemerklich macht, hängt von der Dielektrizitätskonstante des Mediums ab, soweit sich das nach unseren sehr dürftigen Kenntnissen auf diesem Gebiet beurteilen läßt.

Der Einfluß der Temperatur ist stets gering und läßt sich meist garnicht nachweisen, sofern keine temporäre Triboluminescenz in Betracht kommt. Dieser letztere Fall ist schon besprochen, denn außer der Herabsetzung der Erregbarkeit der Kristalle ist hier, wie sonst höchstens eine minimale Abnahme der Helligkeit mit steigender Temperatur zu bemerken und auch diese scheint mir zweifelhaft zu sein.

Ein Einfluß von Vorbelichtung ist bis jetzt bei den eigentlichen Triboluminescenzerscheinungen nicht nachgewiesen. Versuche, die *Trautz* und *Schorigin*[107]) mit Baryumbromat angestellt haben, lassen keinen Einfluß erkennen im Gegensatz zu den Ansichten von *Giobert*,[15, 16]) der die Vorbelichtung als wesentlich für das Zustandekommen der Kristallolumineszenz angesehen hatte.

7. Zusammenfassung.

Kristallolumineszenz, Kryolumineszenz und Lyolumineszenz scheinen nach unseren bisherigen Erfahrungen besondere Fälle von Triboluminescenz zu sein. Die Triboluminescenz dürfte in elektrischen Funken bestehen, welche durch piëzoelektrische Spannungen erzeugt sein werden. Einfache Betrachtungen haben gezeigt, weshalb Unregelmäßigkeiten sich in allen Kristallen finden müssen, und es ergibt sich, daß man u. a. thermische Nachwirkung, Fremdsubstanzen (als Einschlüsse oder isomorph beigemischt) und Umwandlung in andere Modifikationen zur Erklärung heranziehen kann.

Auffallend ist, daß Tribolumineszenz bei vielen Stoffen nicht an jeder Probe hervorgebracht werden kann, sondern oft eine besondere Vorgeschichte der Stoffe erfordert, oft durch Beimischungen begünstigt wird und doch anscheinend auch bei ganz reinen Stoffen vorkommt. Dies spricht dafür, daß sie in verschiedenen Fällen verschiedene Ursachen haben kann. Ihre unmittelbare Ursache aber dürfte in allen Fällen piëzoelektrische Erregbarkeit der Kristalle sein, die bekanntlich bei Kristallen aller Kristallsysteme vorkommen kann.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Freiburg i. B.,
7. Februar 1910.

ÜBER POLONIUM.

Von *Mdme Curie* und *A. Debierne.*

Es ist bekannt, daß von den neuen und stark radioaktiven Körpern Polonium zuerst entdeckt wurde. Man hat bereits zahlreiche Anstrengungen gemacht, diese Substanz zu isolieren und sie als chemisches Element zu erklären, aber trotz der hohen Aktivität der erhaltenen Produkte ist dies bis jetzt noch nicht gelungen. Nach der Theorie der radioaktiven Umwandlungen muß die in radioaktiven Mineralien enthaltene Menge Polonium sehr gering sein, und diese Theorie betrachtet das Polonium als einen Abkömmling vom Radium, zu dem es bei radioaktivem Gleichgewicht im Verhältnis der mittleren Lebensdauer der beiden Substanzen steht. Da nun die mittlere Lebensdauer des Radiums etwa 5300 mal größer als die des Poloniums ist und man in der Pechblende Radium in der Menge von 0,2 g per Tonne findet, erhellt, daß eine Tonne dieses Minerals nicht mehr als 0,04 mg Polonium enthalten kann. Viele Probleme von höchster Wichtigkeit für die Radioaktivität sind mit der Isolation des Poloniums verbunden. Dieser Körper ist ein unbeständiges Element und stellt augenscheinlich das letzte Glied in der Reihe der Radiumabkömmlinge dar; es läßt sich daher hoffen, daß wir die Bildung eines *inaktiven* Elementes, abgeleitet vom Polonium, werden nachweisen können. Da überdies Polonium α-Strahlen aussendet, sollte man erwarten, daß es Helium bildet; dies ist jedoch bis jetzt noch nicht beobachtet worden, und die Feststellung, ob hierin wirklich eine mit der Theorie unvereinbare Tatsache liegt, ist sehr wichtig.

Wir haben kürzlich eine chemische Untersuchung angestellt, um Polonium in konzentriertem Zustande herzustellen. Als Ausgangsprodukt nahmen wir hierbei mehrere Tonnen Rückstände von dem Uraniummineral, das uns zur Verfügung stand, und behandelten dieselben mit starker warmer Salzsäure, was den Erfolg hat, daß das vorhandene Polonium fast vollständig gelöst wird. Diese Lösung, die kein Radium enthält, wurde dann in einer Fabrik verschiedenen Behandlungen unterworfen, deren Zweck die Entziehung der aktiven Bestandteile war und die schließlich 200 g einer Substanz lieferten, deren mittlere Aktivität das 3500fache der des Urans war und welche hauptsächlich Kupfer, Wismuth, Uran, Blei und Arsen enthielt. Ausführlicheres über dieses Verfahren, das unter unserer eigenen Leitung vorgenommen wurde, werden wir später berichten. Den so erhaltenen Stoff suchten wir nun in unserem Laboratorium zu reinigen.

Zu diesem Zweck wurde die salzsaure Lösung mit Ammoniak gefällt, um zunächst das Kupfer zu beseitigen, und die abgeschiedenen Hydrate in einer Sodalösung gekocht, um das Blei aufzulösen; um auch das Uran zu lösen, wurden sie mit kohlensaurem Ammonium gemischt. Alle diese Operationen wurden mehreremale wiederholt. Die schließlich erhaltenen unlöslichen Karbonate wurden in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Zinnchlorür gefällt. Die Reihe dieser Behandlungen hatte sehr guten Erfolg, da die ursprüngliche Aktivität sich in genügender Stärke im letzten Niederschlag wiederfand, wie durch entsprechende Wägungen festgestellt werden konnte.

Der Niederschlag, der ungefähr 1 g wog, wurde abermals aufgelöst und die salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die erhaltenen Sulfide wurden mit Natriumsulfid gewaschen, dann wieder gelöst und aus dieser Lösung von neuem mit Zinnchlorür gefällt; der jetzt erhaltene Niederschlag wog nur noch einige Milligramm. Spektralanalytisch konnten darin Quecksilber, Silber, Gold, Palladium, Rhodium, Platin, Blei, Zink, Calcium und Aluminium nachgewiesen werden, u. zw stammen einige dieser Elemente sicherlich von den verwendeten Gefäßen. Unsere Versuche zur weiteren Reinigung der aktiven Substanz begegneten großen Schwierigkeiten; es war schwer, ohne Verlust ein Präparat von noch einfacherer Zusammensetzung zu erhalten. So fanden wir, als wir das Blei mittels Kalilauge zu entfernen versuchten, daß ein großer Teil des Poloniums mit in die Lösung überging, obwohl wir gefahrlos die gleiche Behandlung in Gegenwart unlöslicher Elemente unter denselben Bedingungen hatten ausführen können. Aus dieser alkalischen Lösung kann Polonium nur durch Hinzufügung eines alkalischen Sulfides rückerlangt werden. Die Reaktionen, die wir immer als zuverlässig fanden, sind die Fällung als Sulfid aus saurer oder alkalischer Lösung und die Fällung mittels Zinnchlorür. Auch durch Elektrolyse läßt sich Polonium leicht aus sauren Lösungen abscheiden und wäre diese Methode namentlich für quantitative Messungen anwendbar; es setzen sich dabei allerdings gleichzeitig andere Metalle mit ab, z. B. Gold, Platin, Quecksilber usw. Nach vielen Versuchen war schließlich die Aktivität auf eine Masse von 2 mg Gewicht konzentriert.

Die Aktivität wurde auf elektrischem Wege gemessen. Ein bekannter, sehr kleiner Teil der Lösung wurde auf einer dünnen Glasplatte verdampft und der absolute, mit dieser Glasplatte erhaltene Sättigungsstrom mit einem entsprechenden Apparat gemessen. Wenn der Wert der Ladung eines Gasions ($4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten) und die Anzahl der von einem α-Teilchen Polonium auf seinem ganzen Weg (etwa $1{,}6 \cdot 10^{5}$) erzeugten Ionen bekannt sind, können wir die Anzahl der in einer Sekunde ausgestrahlten α-Teilchen berechnen. Und wenn überdies die Zerfallkonstante des Poloniums (eine Reduktion auf die Hälfte in 140 Tagen) und die Anzahl der in einem Molargramm enthaltenen Moleküle (etwa $6 \cdot 10^{23}$) bekannt sind, läßt sich die vorhandene Poloniummenge berechnen, da sein Atomgewicht gegen 200 angenommen wird. Wir können ferner die in einer gegebenen Zeit erzeugte Menge Helium ermitteln, wenn wir annehmen, daß jedes α-Teilchen ein Atom Helium ist.

Auf diese Weise fanden wir, daß die erhaltene Menge Polonium etwa 0,1 mg war; dies ist die Quantität, die man nach der Theorie in 2 t guter Pechblende auch erwarten sollte. Es war daher wahrscheinlich, daß unsere radioaktive Masse einige Prozent Polonium enthielt, so daß die Spektralanalyse erfolgreich versucht werden könnte. Eine Anzahl Funkenspektra wurden also photographiert und war dabei nur der Umstand zu bedauern, daß eine jede solche Operation einen beträchtlichen Materialverlust kostete.

Das Spektrum war kompliziert, da viele Elemente wie Gold, Platin, Quecksilber, Palladium, Rhodium und Iridium anwesend waren. Einige der photographierten Spektra zeigten auch das Vorhandensein von Metallen der alkalischen Erden, die wahrscheinlich von den benutzten Gefäßen stammen; sie wurden elektrolytisch entfernt. Nach sorgfältiger Prüfung der verschiedenen Spektra und möglichst vollständiger Identifikation bekannter Linien an Hand der Wellenlängen (Register von Exner und Haschek, Watts) oder anderer mit demselben Spektrograph aufgenommener Spektra blieben uns einige Linien, die mit aller Berechtigung dem Polonium zugeschrieben werden können. Die Wellenlängen dieser Linien sind:

Schwach	4642,0
Ziemlich stark	4170,5
Schwach	3913,6
Sehr schwach	3652,1

Folgende Linien sind zweifelhaften Ursprungs:

Mittel (kann parasitisch sein)	4651,5
Mittel (kann mit der Aluminiumlinie 3961,7 identisch sein)	3961,5
Schwach (kann mit der Platinlinie 3668,6 identisch sein)	3668,5

Die Genauigkeit dieser Messungen ist ziemlich groß und übersteigen Fehler wahrscheinlich 0,3 Angström Einheiten nicht. Bei der Identifikation der Linien zogen wir nicht nur die Wellenlänge, sondern auch die Intensität in Betracht.

Wir haben vor, das Spektrum wieder zu prüfen, wenn das Polonium verschwunden sein wird; es wird uns dann möglich sein, endgültig über die Deutung der obigen Linien zu entscheiden. Ferner dürfen wir hoffen, das Spektrum desjenigen Elementes zu sehen, das aus Polonium hervorgeht. Nach der Theorie müßte dies *Blei* sein; unser Produkt ist zwar nicht ganz frei von Blei, aber der Gehalt ist so gering, daß das Spektrum ihn nur sehr schwach zeichnet.

Wir haben beobachtet, daß unsere aktive Masse weder induzierte Radioaktivität, noch eine beachtenswerte Ausstrahlung von durchdringenden Strahlen erzeugt. Auch ist nur eine äußerst geringe Entwickelung von Radium-*Emanation* bemerkt worden.

Ein Teil unserer Lösung wurde für das Studium der entweichenden Gase benutzt und zu dem Zwecke in eine Quarzröhre eingeleitet, die in einen Apparat gebracht wurde, der sich vollständig luftleer machen ließ. Die Lösung gibt viel Gas ab; man merkt deutlich die kontinuierliche Blasenbildung, die auf die Zersetzung von Wasser hinweist; diese Zersetzungstätigkeit ist den α-Strahlen des Poloniums zuzuschreiben. Die entweichenden Gase werden fast ganz von erhitztem Kupfer oder Kupferoxyd sowie von Pottasche und Phosphorsäureanhydrid absorbiert. Der sehr geringe Gasrückstand wurde gesammelt und nach der Methode, die schon früher zur Untersuchung der von Aktinium und Radium freiwerdenden Gase (*Debierne, Comptes Rendus* 1905, 1909) angewendet wurde, näher geprüft. Es wurde gefunden, daß der Rückstand offenbar reines Helium ist. Wir untersuchten das Spektrum und maßen das Volumen. Letzteres war 1,3 cmm bei atmosphärischem Druck, und zwar stellt dies die Menge dar, die in 100 Tagen angesammelt worden war. Dieses Volumen kommt dem von der Theorie vorausgesagten von 1,6 cmm sehr nahe. Die Tatsache der Bildung von Helium durch Polonium ist daher nachgewiesen. Wir werden nun mit der größtmöglichen Genauigkeit eine Volumenbestimmung vornehmen und die Zahl der ausgestrahlten α-Teilchen zu ermitteln versuchen, um die Zahl der in einem Molargramm enthaltenen

Moleküle zu finden. Diese direkte Methode dürfte für unsern Fall sich ganz besonders gut eignen, da in einer Poloniumlösung die α-Teilchen vollständig von der Flüssigkeit absorbiert werden.

Im Verlaufe unserer Experimente wurde u. a. eine seltsame Wirkung der Strahlen beobachtet, indem die Quarzkapsel, in der das Polonium trocken aufbewahrt wurde, an vielen Stellen unter der Substanz beschädigt war. Die Ursache dafür dürften elektrische Entladungen sein.

Im allgemeinen wurde in der Umgebung der Substanz immer eine starke Ozonbildung bemerkt. (*Comptes Rendus* cl. pp. 386—389. 14. Febr. 1910.)

DIE CHEMISCHE MECHANIK UND DER COLLOÏDALZUSTAND.*)

Von *A. Reychler.*

Die Bildung von Adsorptionsverbindungen gehorcht im Allgemeinen einer typischen Formel $C = \alpha\, c^{\frac{1}{p}}$, in welcher C und c Concentrationen, und α und $\frac{1}{p}$ Constanten vorstellen. Es herrscht die Meinung, als sollten diese Verbindungen außer dem Bereich stehen der stoechiometrischen und mechanisch-chemischen Berechnungen, und ausschließlich durch die Wirkung physikalischer Kräfte zustande kommen. Die Unwahrscheinlichkeit dieser Behauptung wird in den folgenden Zeilen durch die chemische Behandlung einiger Beispiele gezeigt werden.

I. Blutkohle und organische Säuren.

Wenn eine 50 C. cm. einnehmende Lösung von a Milliaequivalenten einer schwachen einbasischen Säure mit m Gr. Blutkohle versetzt wird, so werden x Milli-aeq. der Säure sehr schnell adsorbiert, und das Gleichgewicht entspricht dem Ausdruck:

$$\frac{x}{m} = \alpha\, c^{\frac{1}{p}}.$$

Speziell für die Essigsäure läßt sich aus den *Freundlich*'schen Versuchsdaten berechnen, daß

$$\frac{x}{m} = 2{,}99\, c^{0{,}174}.\ ^{1})$$

Das Adsorbens scheint demnach basische Funktionen auszuüben, sodaß wir die Annahme machen dürfen, daß auf der sehr großen Oberfläche von 1 Gr. Blutkohle eine

*) Journal de Chimie physique, VII, 362 et 497; Dertiende Vlaamsch natuur-en geneeskundig Congres, Brussel 1909.

[1]) *H. Freundlich,* Ueber die Adsorption in Lösungen, Habilitationsschrift, Leipzig 1906; und Zeitschrift für phys. Chem. *57,* 385.

In der Gleichung bedeutet *c* die Concentration der *nicht* adsorbierten Säure.

Anzahl von Affinitäts-centren regelmäßig verteilt sind, und daß die Gesamtwirkung dieser Centren der Neutralisation von n Milli-aeq. Säure entsprechen würde.

Die Reaktionen des chemischen Gleichgewichts lokalisieren wir sodann auf der Kohlenoberfläche selbst, und den Saturationsgrad des basischen Substratums drucken wir aus in Teilen des totalen Säurewertes m n. Da übrigens das Gleichgewicht höchstwahrscheinlich hydrolytischer Art ist, werden wir mit folgenden Faktoren zu rechnen haben:

1. Mit der Concentration des Adsorptionsproduktes, das heißt mit dem Sättigungsgrad $\frac{x}{mn}$ des basischen Substratums.

2. Mit der Concentration $\frac{mn - x}{mn}$ der ungesättigten basischen Affinitätseinheiten.

3. Mit der Concentration $(a - x)$ der freigebliebenen Säure.

Der Ausdruck des Gleichgewichtes wird also:

$$\left(\frac{x}{mn}\right)^2 = \text{Const.} \frac{mn - x}{mn} (a - x)$$ [1])

oder:

$$\frac{\left(\frac{x}{m}\right)^2}{a - x} : \left(n - \frac{x}{m}\right) = \text{eine Constante K.}$$

Zur Begründung dieser Theorie können die Freundlich'schen Versuchsergebnisse benutzt werden. Die Essigsäure gibt $n = 6$ und $K = 0{,}043$, wie aus der *Tabelle I* sehr deutlich hervorgeht.

	m	a	a — x	x	$\frac{x}{m}$	K	$\frac{\frac{x}{m}}{c^{0,474}}$
1.	0,871	1,3110	0,9045	0,4065	0,467	0,044	3,13
1 bis.	1,173	„	0,8140	0,4970	0,424	0,040	2,99
2.	1,213	2,3525	1,5915	0,7610	0,627	0,046	3,21
2 b.	1,291	„	1,5470	0,8055	0,624	0,047	3,24
3.	1,187	4,0390	3,0815	0,9575	0,807	0,041	3,02
3 b.	1,204	„	3,0610	0,9780	0,812	0,041	3,05
4.	0,536	7,5200	6,8715	0,6485	1,210	0,044	3,10
4 b.	1,084	„	6,2970	1,2230	1,128	0,042	3,01
5.	0,917	15,1045	13,6325	1,4720	1,605	0,043	2,97
5 b.	1,100	„	13,3870	1,7175	1,561	0,041	2,92
6.	0,921	26,2095	24,2945	1,9150	2,079	0,045	2,93
6 b.	1,301	„	23,5555	2,6540	2,040	0,045	2,91
7.	1,004	48,2190	45,7330	2,4860	2,476	0,038	2,58
7 b.	1,652	„	44,0860	4,1330	2,502	0,041	2,66
8.	1,246	143,8865	139,2470	4,6395	3,724	0,044	2,29
8 b.	1,594	„	138,6440	5,2425	3,289	0,029	2,03

[1]) *Arrhenius und Walker,* Zeitschr. f. phys. Chem., *5,* 18.

Für die Ameisensäure wurde gefunden: $n = 8$ und $K = 0{,}02$; für die Propionsäure: $n = 5$, $K = 0{,}14$; für die Buttersäure: $n = 6$, $K = 0{,}3$; für die Chloressigsäure: $n = 4$, $K = 0{,}33$; für die Dichloressigsäure: $n = 6$, $K = 0{,}21$. Auch die Benzoësäure und die Sulfanilsäure liefern befriedigende Constanten; aber die stärkere Benzolsulfonsäure will sich dem System nicht einfügen.

Die zweibasische Bernsteinsäure bestätigt die Theorie vortrefflich, sobald angenommen wird, daß sie mit ihren beiden Basicitäten in Wirkung tritt, und zum folgenden Gleichgewicht Veranlassung gibt:

$$\left(\frac{x}{mn}\right)^{\frac{1}{2}} = \text{Const.} \left(\frac{mn - x}{mn}\right)^{n} \frac{a - x}{2},$$

oder:

$$\sqrt{\frac{\left(\frac{x}{m}\right)^{\frac{1}{2}}}{a - x}} : \left(n - \frac{x}{m}\right) = \text{eine Constante } K_2.$$

Es wurde gefunden: $n = 10$ und $K_2 = 0{,}22$. [1])

Für die dreibasische Citronensäure hat man, in entsprechender Weise:

$$\sqrt[3]{\frac{\left(\frac{x}{m}\right)^{\frac{1}{2}}}{a - x}} : \left(n - \frac{x}{m}\right) = 0{,}16$$

wenn man für n den Wert 15 einsetzt. [2])

II. Ferrihydroxyd und arsenige Säure.

10 C. cm. eines gut gewaschenen Eisenhydroxydgels (mit einem Gehalte von 1,103 Gr. Fe_2O_3) werden mit einer 200 C. cm. messenden Lösung von a Gr. As_2O_3 sechs Stunden geschüttelt; und nach erreichtem Gleichgewicht wird titrimetrisch ermittelt, daß die Quantität der freien Säure bis auf a — x Gr. gesunken ist. [3])

Das Eisengel betrachten wir als ein großkomplexiges Substratum, auf welchem eine Anzahl von basischen Affinitätseinheiten individuell wirksam sind. Und die virtuelle Reaktionskraft der stets gebrauchten 10 C. cm. können wir gleichstellen mit der Neutralisation von n Gr. As_2O_3 (wobei n = nahezu 1,4).

Die Umsetzungen des chemischen Aequilibriums lokalisieren wir in oder auf dem Gel, und die Concentration der gesättigten sowie der freibleibenden Eisenhydroxydaffinitäten drucken wir aus in Teilen von n.

Wenn wir jetzt noch zur Umrechnung der As_2O_3-Gramme in $As(OH)_3$-Aequivalenten einen Conversionsfaktor c einführen, dann werden die folgenden Ueberlegungen leicht verständlich.

---

[1]) In der Gleichgewichtsgleichung steigt die Potenz der salzartigen Verbindung (also des Sättigungsgrades $\frac{x}{mn}$) mit der Anzahl der Salzconstituenten, welche, nach erfolgter Hydrolyse, eine Änderung des elektrolytischen Dissociationsgrades erleiden.

[2]) Die Änderungen der *n*-Werte mit der Natur der Säuren seien vorläufig dahingestellt.

[3]) *W. Biltz*, Ber. d. D. ch. Ges., *37*, 3138.

1. Tritt die arsenige Säure nur mit *einer* ihrer Basicitäten in Wirkung, so haben wir:

Sättigungsgrad des Eisenhydroxydes: $\frac{\frac{1}{3} c\, x}{c\, n}$ oder $\frac{x}{3\, n}$;

Ungesättigtheit des Hydroxydes: $\frac{c\, n - \frac{1}{3} c\, x}{c\, n}$ oder $\frac{n - \frac{x}{3}}{n}$;

Moleculärconcentr. der freien Säure: $\frac{c\,(a - x)}{3}$.

Hydrolysen-Gleichgewicht:

$$\left(\frac{x}{3n}\right)^2 = \text{Const.} \frac{n - \frac{x}{3}}{n} \cdot \frac{c\,(a - x)}{3}$$

$$\frac{x^2}{a - x} : (3\, n - x) = K_1.$$

2. Bei zweibasischer Wirkung der Säure haben wir zu rechnen mit den Concentrationen:

$$\frac{2\, x}{3\, n},\ \frac{n - \frac{2}{3} x}{n} \text{ und } \frac{c\,(a - x)}{3};$$

und das Aequilibrium wird vorgestellt durch:

$$\left(\frac{2\, x}{3\, n}\right)^3 = \text{Const.} \left(\frac{n - \frac{2}{3} x}{n}\right)^2 \cdot \frac{c\,(a - x)}{3}$$

$$\sqrt{\frac{x^3}{a - x}} : (1{,}5\, n - x) = K_2.$$

3. Bei dreibasischer Wirkung der Säure bekommen wir:

$$\frac{x}{n},\ \frac{n - x}{n},\ \frac{c\,(a - x)}{3};$$

und die Aequilibriumgleichung:

$$\left(\frac{x}{n}\right)^4 = \text{Const.} \left(\frac{n - x}{n}\right)^3 \cdot \frac{c\,(a - x)}{3}$$

$$\sqrt[3]{\frac{x^4}{a - x}} : (n - x) = K_3.$$

Durch die *Tabelle II* wird erwiesen, daß die *Biltz*'schen Zahlen wesentlich zu constanten K_3-Werten führen, während K_2 nur für die letzten Beobachtungen (mit überschüssiger As_2O_3) constant wird und K_1 total unbrauchbar erscheint. Die von *Biltz* erhaltenen Adsorptionsprodukte waren demnach basische Komplexverbindungen, in denen die arsenige Säure vorwiegend, aber wahrscheinlich nicht ausschließlich, als dreiwertig fungierte.

Die letzte Columne der Tabelle zeigt die Gültigkeit der von *Biltz* aufgestellten (aber schwer verständlichen) Gleichung: $x^5 = 0{,}635\ (a - x)$.

	a	a − x	x	K_1	K_2	K_3	$\frac{x^5}{a-x}$
1	0,261	0,010	0,251	1,59	0,68	0,64	0,59
2	0,3915	0,045	0,3465	0,69	0,55	0,65	0,63
3	0,522	0,107	0,415	0,42	0,48	0,66	0,63
4	0,6525	0,169	0,4835	0,37	0,51	0,74	0,67
5	0,783	0,277	0,506	0,25	0,43	0,69	0,64
6	1,044	0,495	0,549	0,17	0,37	0,67	0,62
7	1,305	0,705	0,600	0,14	0,37	0,71	0,64
8	1,567	0,952	0,615	0,11	0,33	0,68	0,62
9	1,958	1,305	0,653	0,092	0,32	0,69	0,62
10	2,349	1,671	0,678	0,078	0,304	0,69	0,62
11	2,610	1,898	0,712	0,077	0,314	0,75	0,63
12	3,131	2,388	0,743	0,067	0,305	0,77	0,63
13	4,699	3,875	0,824	0,052	0,30	0,85	0,64

Auf einige Bemerkungen des Herrn *W. Biltz* (Journal de Chimie physique, VII, 570) werde ich demnächst zurückkommen.

Eingegangen am 1. März 1910.

ÜBER DIE ADSORPTION VON GEWISSEN BASEN DURCH DIE LÖSLICHE STÄRKE.*)

Von *A. Reychler.*

Die *Fouard*'schen Beobachtungen über die Aufnahme von Kali durch die lösliche Stärke sind einer chemischen Interpretatien fähig. [1])

Zu 20 C. cm. einer „Solution parfaite" von 3,184 Millimolen $C_6 H_{10} O_5$ [2]) fügte der französische Forscher 5 C. cm. einer wässerigen Kalilösung von bekanntem Gehalte (a Millimole K O H im angewandten Volum); und das erhaltene Gemenge ließ er unter anhaltendem Schütteln in 250 C. cm. absoluten Alkohols eintropfen. Es bildeten sich dabei ein kalihaltiges Coagulum und eine klare Flüssigkeit, in welcher (a — x) Millimole K O H zurückgeblieben waren.

*) Bulletin de la Société chimique de Belgique, *23,* 378.

[1]) *E. Fouard,* Comptes Rendus *144, 145* et *148;* Bulletin de la Société chimique de France, *I,* 244; *III,* 402, 757, 836 et 1110; *V,* 63, 381 et 828.

[2]) Es soll hiermit nicht gesagt sein, daß die Molekulargröße der Stärke wirklich der einfachen Formel $C_6 H_{10} O_5$ entspricht.

Die bestimmten a- und x-Werte ließen erkennen, daß die Stärke das Bestreben zeigt, auf jedem $C_6 H_{10} O_5$ eine Mol. K O H aufzunehmen, und daß die Hydrolyse des Kali-amidonates (starke Base + schwache Säure) nach folgender Gleichung verläuft:

(Salzconcentration) (Wasser) = Const. (Conc. freie Säure) (Conc. freie Base).

Im vorliegenden Falle:

$$\begin{pmatrix}\text{Saturationsgrad}\\ \text{der Stärke}\end{pmatrix} (\text{Wasser}) = \text{Const.} \begin{pmatrix}\text{Nicht-Saturation}\\ \text{der Stärke}\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\text{Concentration}\\ \text{der freien Base}\end{pmatrix}$$

oder:

$$x\ (\text{Wasser}) = \text{Const.}\ (3{,}184 - x)\ \frac{a - x}{v}.$$

Da nun die Concentration des Wassers als constant angesehen werden darf, und das Volum v den constanten Wert hat von 275 C. cm., so bekommt man schließlich:

$$\frac{x}{(a - x)\ (3{,}184 - x)} = K.$$

a	x	a — x	K
58,53	3,01	55,52	0,31
30,48	2,76	27,72	0,24
23,79	2,74	21,05	0,29
17,02	2,53	14,49	0,27
3,47	1,29	2,18	0,31
2,74	1,12	1,62	0,33

Auch für die Adsorption von *Ammoniak* und von *Piperidin* gelten ähnliche Beziehungen, welche wahrscheinlich in einem der folgenden Mechanismen ihre Begründung finden:

$$R{=}O + NH_3 \rightleftarrows H_2O + RNH$$

oder:

$$R{=}O + C_5 H_{10} NH \rightleftarrows R\langle \begin{matrix} OH \\ N C_5 H_{10} \end{matrix}$$ [1])

(R stellt einen $C_6 H_{10} O_4$-Rest vor, und $=O$ ein zweifach an Kohlenstoff gebundenes Sauerstoffatom).

Eingegangen am 1. März 1910.

ÜBER DIE ADSORPTION VON SO_2-GAS DURCH WOLLE, KAUTSCHUK etc.*)

Von *A. Reychler.*

Apparat. Das Adsorbens kommt in eine Flasche, deren Stopfen zu einer (zum Evacuieren dienenden) Hahnröhre verlängert ist. Die Flasche trägt ein Quecksilbermanometer und steht mittelst eines Dreiweghahnes mit einer vertikalen 200 C. cm.-Bürette in Verbindung. Das untere Ende der Bürette führt mittelst einer Hahnröhre

[1]) *Lobry de Bruyn,* Ber. d. D. chem. Ges., *28,* 3082.

*) Bulletin de la Société chimique de Belgique, *23,* 471.

und eines langen Schlauches zu einer Quecksilberbirne. — Das Volumen der Flasche ist etwas größer als dasjenige der Bürette. Es ist mit der Menge des adsorbierenden Stoffes und mit der Höhe des Quecksilbers im Manometer einigermaßen veränderlich, aber unter allen Umständen bekannt. — Die Flasche und die Bürette sind mit Wassermänteln umgeben.

Arbeitsweise. Die mit G Gr. Wolle beschickte Flasche wird mit den übrigen Apparatenteilen verbunden (Quecksilberschliffe!) und evacuiert. — Steighöhe des Manometers H.

In der Bürette werden N C. cm. reiner, trockner Schwefliger Säure abgemessen — Temperatur 18°, Barometerstand P M. m. [1])

Mittelst des Dreiweghahnes wird die Bürette mit der Flasche in Verbindung gebracht und durch Manipulation der Quecksilberbirne und des unteren Burettenhahnes wird das Volumen des SO_2-Gases beliebig eingestellt.

Nachher hat man nur noch den Gang und hauptsächlich den Endstand h des Manometers zu beobachten (Correction wegen der Aenderung des Atmosphärendruckes).

Berechnung der Ergebnisse. Die Concentration der adsorbierten SO_2 in Molen pro Kilogramm Wolle hat den Wert:

$$C = \frac{NP - Vp}{G} \cdot \frac{1000\,f}{RT} = \frac{NP - Vp}{G} \times 0{,}000055$$

und die Concentration des freien SO_2-Gases ist in Molen pro Liter:

$$c = p\,\frac{1000\,f}{RT} = p \times 0{,}000055.$$

Dabei bedeutet V das totale Volumen des SO_2-Gases, und p den inneren Druck H — h. Da P und p in Millimetern Quecksilber angegeben sind, ist es nötig einen Faktor f (= 1,359) einzuführen, damit R den Wert 84700 erlange. Die Temperatur T ist 291°.

Resultate. Eine feine Kammwolle (von der Dichte 1,304 und mit 11,4 % bei 110° entweichendem Wasser) lieferte die folgenden Zahlen:

G	N	P	H	h	p	V	C	c	0,88 + 44,7c	Versuchsdauer
5,5	80	764	759,5	750,5	9	210,8	0,592	0,000495	(0,902)	72 St.
5,5	120	769,5	764,5	733,5	31	„	0,858	0,00171	(0,956)	74 „
5,5	160,1	758,5	753,8	673,5	80,3	„	1,045	0,00441	(1,077)	72 „
5,5	170,1	755,5	750,5	659,5	91	„	1,093	0,00500	1,103	23 „
5,5	200	734	730	604	126	211,8	1,201	0,00693	1,190	24 „
5,5	200,1	758,7	754,4	614	140,4	„	1,221	0,00772	1,225	26 „
5,5	200,1	761,5	757,7	619	138,7	„	1,230	0,00763	1,221	72 „
3	200	746	741	450	291	215,2	1,587	0,01600	1,595	24 „
2	200,1	772,5	768,5	368,5	400	216,5	1,869	0,02200	1,863	23 „
2	200	773	769	368	401	„	1,864	0,02205	1,865	50 „
2,02	200,1	752,5	749	515	234	416,6	1,446	0,01287	1,455	24 „
				456,3	292,7	317	1,574	0,01610	1,599	24 „
				357	392	217,7	1,776	0,02156	1,843	24 „
				518,5	230,5	416,6	1,485	0,01268	1,447	24 „
				361,3	387,7	217,7	1,802	0,02132	1,833	72 „

[1]) Das SO_2-Gas wird durch die Schlüsselröhre des Dreiweghahnes eingeführt.

In einem C- und c-Diagramm werden die Versuchsdaten durch eine Linie dargestellt, welche, vom gemeinsamen Nullpunkt der Graduationen ausgehend, zuerst einen kurvenförmigen, aber schon sehr bald (vom vierten Punkt ab) einen geradlinigen Verlauf nimmt. — Die höheren C- und c-Werte stehen übrigens miteinander in der einfachen Beziehung: $C = 0{,}88 + 44{,}7\ c$.

Der Aufnahme von SO_2 durch die Wolle scheint demnach ein zweifacher Mechanismus zu Grunde zu liegen: 1. Eine (chemische) *Adsorption,* deren Wirkung von den kleinsten c-Werten ab schnell ansteigt und einem bald erreichten Maximum zustrebt; und 2. ein *Auflösungsvorgang,* vermöge dessen der eigentlich gelöste Teil von C dem korrespondierenden c proportional ist.

Anhang. Von *Kautschuk* wird das SO_2-Gas einfach gelöst, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

G	N	P	H	h	p	V	C	c	$\frac{C}{c}$
5,625	80	770,4	767	594,6	172,4	210	0,249	0,00948	26,2
5,510	140	765,5	762,5	461	301,5	211,5	0,433	0,01658	26,1
5,610	200	777,5	775,5	340,5	435	212,5	0,618	0,02392	25,8

Das Verhältnis $\frac{C}{c}$ bleibt constant und in einem C- und c-Diagramm kommen alle figurativen Punkte, sowie der Nullpunkt der Graduationen, auf einer geraden Linie zu stehen.

* * *

Versuche mit Schwefliger Säure und *Blutkohle* sind im Gange.

Eingegangen am 1. März 1910.

ÜBER EINE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER IONENKONSTANTEN DES RA-A.

Von *Jakob Salpeter.*

Taucht man in einen mit Ra-Emanation erfüllten Raum einen negativ geladenen Körper, so schlägt sich an demselben Ra-Emanation nieder, woraus hervorgeht, daß die Träger der Ra-Induktion positiv geladen sind; Versuche von *H. W. Schmidt* haben gezeigt, daß es hauptsächlich das Ra-A ist, das den elektrischen Kraftlinien folgt. Es ist nun der Gedanke naheliegend, den aus der Ra-Emanation entstehenden Ra-A-Atomen die Ladung eines Elementarquantums zuzuschreiben und sie — was ihr Verhalten in einem elektrischen Felde anbetrifft — als Ionen zu behandeln; von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hat *Rutherford* mit einer Wechselstrommethode die Beweglichkeit der positiv geladenen Ra-Induktionsträger gemessen[1]) und gefunden, daß dieselbe von

[1]) *Rutherford,* Die Radioaktivität, S. 329—332.

der Größenordnung derjenigen der Luftionen ist; eine genauere Bestimmung dieser Konstante hat sich indessen als unmöglich herausgestellt, weil in dem emanationserfüllten Plattenkondensator, an den die Potentialdifferenz angelegt wurde, sich stets auch die Anode mit radioaktiver Materie beschlug. Neulich hat *Schmidt*[1]) eine Methode angegeben, nach der es möglich ist, die Beweglichkeit und den Wiedervereinigungskoëffizienten der Ra-A-Teilchen mit denjenigen der Luftionen zu vergleichen. In einen emanationserfüllten Zylinder wird isoliert ein Draht als Zentralelektrode eingeführt, an den Draht wird ein negatives Potential angelegt und dann einerseits der elektrische Strom im Zylinderkondensator, andererseits die Menge der an dem Drahte niedergeschlagenen radioaktiven Materie, die „Aktivierung" des Drahtes gemessen; dies wird bei verschiedenen Potentialdifferenzen wiederholt, und man erhält so zwei Kurven, die den elektrischen Strom im Zylinderkondensator, resp. die Aktivierung des Drahtes als Funktionen der angelegten Potentialdifferenz darstellen. Wären beide Kurven identisch, so würde man daraus schließen können, meint *Schmidt*, daß die Ionenkonstanten des Ra-A die gleichen sind wie die der Luftionen; nun hat *Schmidt* gefunden, daß die beiden Kurven zwar sehr nahe aneinander liegen, daß sie aber zur völligen Deckung nicht gebracht werden können; es hat sich insbesondere wiederum gezeigt, daß die Kurve, die die Aktivierung des Drahtes als Funktion der angelegten Spannung darstellt, nicht durch den Koordinatenursprung geht, d. h. daß der Draht auch ungeladen sich mit Ra-A beschlägt, u. zw. betrug die Aktivierung des Drahtes bei der Spannung Null ca. 10% des Maximalwertes der Aktivierung; ja, es hat sich gezeigt, daß auch ein positiv geladener Draht sich mit einer kleinen Menge Ra-A beschlägt. Zur Erklärung dieser Tatsache zieht *Schmidt* zwei Möglichkeiten heran: erstens, daß es auch negativ geladene Ra-A-Teilchen gebe, zweitens daß die Ra-A-Atome bei ihrem Entstehen aus der Ra-Emanation so große Geschwindigkeiten erhalten, daß sie auch ohne ein elektrisches Feld und mitunter auch entgegen dem Felde zum Niederschlagen am Drahte gelangen. Nun erklärt aber die Annahme der Existenz negativ geladener Ra-Teilchen nicht, warum ein ungeladener Draht sich mit Ra-A beschlägt und warum dieser Niederschlag mit wachsendem positiven Potential abnimmt; plausibler wäre die zweite Annahme, sie reicht aber quantitativ zur Erklärung der Tatsache nicht aus, daß ein ungeladener Draht sich mit etwa 10% des Maximalwertes des Ra-A-Niederschlages (bei den Dimensionen des von *Schmidt* benützten Zylinderkondensators) beschlägt; denn es ist zwar richtig, daß beim Ausschleudern einer α-Partikel mit einer Geschwindigkeit $1{,}7 \cdot 10^9$ cm sec^{-1} durch die Emanation der Atomrest, d. i. das Ra-A-Atom infolge des Rückstoßes[2]) eine Geschwindigkeit von der Größenordnung 10^7 cm sec^{-1} erhält; auf ein mit so großer Geschwindigkeit ausgestattetes Teilchen wird ein elektrisches Feld (von der üblichen Größenordnung) kaum einwirken können, und es wird daher, wenn es sich in der Nähe einer Elektrode befindet und wenn seine Geschwindigkeit gegen dieselbe gerichtet ist, auch ohne ein elektrisches Feld und demselben entgegen zum Niederschlag gelangen; aber ein derartiges Teilchen wird seine Geschwindigkeit infolge der Zusammenstöße mit den Gasmolekülen (bei atmosphärischem Drucke) nicht lange behalten können und wird sie -- da die mittlere freie Weglänge eines Ra-A-Teilchens von derselben Größenordnung ist wie die Luftmoleküle -- nach Bruchteilen eines

[1]) *H. W. Schmidt*, Über die Aktivierung der zentralen Elektrode eines zylindrischen Gefässes in Ra-Emanation. Vorläufige Mitteilung. Phys. Zeitschrift, 9 (1908), S. 184—187.

[2]) Vergl. *Sidney Russ* und *Walter Makower*, Phys. Zeitschrift, 10 (1909), S. 361.

Millimeters vollständig einbüßen. Auf diese Weise, nämlich allein infolge der beim Entstehen erhaltenen großen Geschwindigkeiten können also nur diejenigen Radium-A-Atome zum Niederschlage an den Elektroden gelangen, die in einer nur winzige Bruchteile eines Millimeters dicken, der Elektrode unmittelbar anliegenden Schicht aus der Emanation entstehen; die so zum Niederschlag gelangende Ra-A-Menge könnte aber auf keinen Fall 10% des Maximalwertes des Niederschlages, d. i. 10% derjenigen Menge, die in dem ganzen Kondensatorraume (von einer linearen Dimension von einigen Zentimetern) pro Zeiteinheit entsteht, erreichen. Konsequenter erscheint mir die Annahme, daß den Ra-A-Atomen, denen man Beweglichkeit und Wiedervereinigung zuschreibt, auch Diffusion zukommt, und auf diese Weise den Umstand zu erklären, daß auch ungeladene oder positiv geladene Drähte sich mit Ra-A beschlagen. Es soll gleich hier bemerkt werden, daß bei dieser Erklärungsweise die von *Schmidt* beobachtete, nicht unbeträchtliche Abweichung der Aktivierungskurve von der Stromkurve in den der Spannung Null entsprechenden Punkten durchaus nicht zur Annahme zwingt, daß der Diffusionskoëffizient der Ra-A-Teilchen von anderer Größenordnung sei als derjenige der Luftionen. An dem Strome nehmen nämlich sowohl positive wie negative Ionen teil; ist die Spannung Null, so diffundieren gegen die Elektroden sowohl positive wie negative Ionen und bewirken daher keine merkliche Aufladung derselben (es kann höchstens ein geringer Effekt wegen der verschiedenen Diffusionskoëffizienten der positiven und der negativen Ionen zustande kommen); dagegen ist für die Aktivierung des Drahtes die Ladung der gegen ihn diffundierenden und zum Niederschlag gelangenden Ra-A-Teilchen irrelevant. — Die Berücksichtigung der Diffusion ermöglicht zugleich eine genaue Bestimmung der übrigen Ionenkonstanten des Ra-A, die nach den oben erwähnten Methoden nur geschätzt werden konnte.

Die Methode, deren Theorie im Nachstehenden gegeben ist, stimmt — was die experimentelle Anordnung betrifft — im wesentlichen mit der *Schmidt*'schen überein. Nur behandeln wir nicht einen zylindrischen, sondern einen Plattenkondensator. Wir formulieren das Problem folgendermaßen: Zwischen zwei unendlich ausgedehnten ebenen Platten sei gleichmäßig Ra-Emanation verteilt; dieselbe erzeugt mit konstanter Geschwindigkeit Ra-A, von den weiteren Zerfallsprodukten wollen wir absehen. Nun wird an die Platten eine Potentialdifferenz angelegt, und es sind die an den Elektroden niedergeschlagenen Mengen von Ra-A als Funktionen der räumlichen Dichte der Ra-Emanation, des Plattenabstandes, der angelegten Potentialdifferenz und der Ionenkonstanten des Ra-A auszudrücken. Hat man dies getan, so erhält man umgekehrt aus den gemessenen Mengen des (bei bekannter Spannung, Dichte der Emanation und bekanntem Plattenabstand) an den Elektroden niedergeschlagenen Ra-A die Beziehungen zwischen den Ionenkonstanten des Ra-A. Variiert man die Spannung, den Plattenabstand und die Dichte der Emanation und bestimmt jedesmal die niedergeschlagenen Ra-A-Mengen, so kann man auch die einzelnen Ionenkonstanten bestimmen, und dies ist das Prinzip unserer Methode. Wir schreiten nun zu der mathematischen Formulierung des Problems. Das an den Plattenkondensator angelegte elektrische Feld modifiziert die räumliche Verteilung des Ra-A; die Ra-A-Atome stellen aber Quellen von Ionen dar, und infolgedessen wird auch die Ionenverteilung durch das Feld modifiziert; andererseits modifiziert die veränderte Ionenverteilung das ursprüngliche elektrische Feld. Was noch das Ra-A betrifft, so nehmen wir an: die Ra-A-Atome erhalten bei ihrem Entstehen eine positive Ladung und behalten sie bis zu ihrer Wiedervereinigung mit einem negativen Ion; wir werden also zwischen geladenen und unge-

ladenen Ra-A-Atomen unterscheiden müssen: nur die ersteren folgen den elektrischen Kraftlinien, Diffusion kommt aber beiden Arten zu. Vom elektrischen Felde, das die positiv geladenen Ra-A-Atome selbst erzeugen, können wir ganz absehen; streng genommen, müßten wir die Zahl der positiven Ionen und die der geladenen Ra-A-Teilchen vermehren; es ist aber die Zahl der Ra-A-Atome gegenüber der Zahl der durch die Emanation und ihre Zerfallsprodukte erzeugten Ionen verschwindend klein, wie man sich leicht durch eine Überschlagsrechnung überzeugen kann. Da wir die Platten als unendlich ausgedehnt annehmen, so ist das Problem eindimensional, die elektrischen Kraftlinien stehen normal zu den Elektroden; die Normale zu den Elektroden wählen wir zur X-Achse, u. zw. soll ihr Nullpunkt an der Kathode liegen. Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

h = der Plattenabstand.
X = die elektrische Feldintensität.
e = das Elementarquantum der Elektrizität.
n_1, n_2 = die Anzahl der positiven, resp. negativen Ionen in 1 cm^3.
R_1, R_2 = die Beweglichkeit der positiven, resp. negativen Ionen.
D_1, D_2 = der Diffusionskoëfficient der positiven, resp. negativen Ionen.
αj = der Wiedervereinigungskoëfficient der Ionen.
c_1, c_2 = die Zahl der durch ein aufbrechendes Atom der Ra-Emanation, resp. des Ra-A erzeugten Ionen.
r_1, r_2 = der Ionisierungsbereich der α-Strahlen der Ra-Emanation, resp. der Ra-A.
q = die pro Raum- und Zeiteinheit erzeugte Ionenzahl.
ρ, y = die räumliche Dichte der Emanation, resp. des Ra-A.
λ, λ_1 = die resp. Zerfallconstanten derselben.
zy = die räumliche Dichte des positiv geladenen Ra-A.
α = der Wiedervereinigungskoëfficient des Ra-A.
D, D_0 = der Diffusionskoëfficient des geladenen, resp. des ungeladenen Ra-A.
σ_K, σ_A = die Flächendichten des Ra-A-Niederschlages an der Kathode, resp. Anode.

Es gelten dann folgende Gleichungen:

1) $$\frac{d X}{d x} = 4 \pi (n_1 - n_2) e$$

2) $$D_1 \frac{d^2 n_1}{dx^2} + \frac{d}{dx} (n_1 R_1 X) - \alpha j n_1 n_2 + q = 0$$

3) $$D_2 \frac{d^2 n_2}{dx^2} - \frac{d}{dx} (n_2 R_1 X) \quad \alpha j n_1 n_2 + q = 0$$

4) $$D \frac{d^2}{dx^2} (z y) + \frac{d}{dx} (z y \,.\, c X) - (\lambda_1 + \alpha n_2) z y + \rho \lambda = 0$$

5) $$D_0 \frac{d^2}{dx^2} [(1 - z) y] \quad \lambda_1 (1 - z) y + \alpha n_2 z y = 0$$

Die drei ersten entsprechen den von *J. J. Thomson* aufgestellten Gleichungen für das elektrische Feld in einem ionisierten Gase. Dabei ist aber q weder konstant noch bloß von der Dichte der Emanation und der Ra-A an der betreffenden Stelle x abhängig, vielmehr ist bei der Bestimmung des q folgendes zu beachten: Die Ionisation eines Gases durch radioaktive Substanzen kommt dadurch zustande, daß die zerfallenen

Atome α-Strahlen aussenden und diese längs ihres Weges auf das Gas einwirken; nun haben die α-Strahlen einen endlichen Ionisationsbereich („Range"); schlagen wir also um den Punkt, für den wir das q bestimmen wollen, zwei Kugeln mit den Radien r_1 resp. r_2, so ist für die Ionisation in dem betreffenden Punkte die ganze in der Kugel mit dem Radius r_1 resp. r_2 enthaltene Menge von Emanation resp. Ra-A maßgebend; nimmt man an, daß jedes aufbrechende Atom eine α-Partikel aussendet und daß die ionisierende Wirkung derselben längs ihres Weges konstant ist, so ist, wenn wir Polarkoordinaten mit dem betreffenden Punkte als Ursprung einführen und $y(x) = \bar{y}(r, \vartheta, \varphi)$ setzen,

$$q = \frac{c_1 \rho \lambda}{4\pi r_1} \int\int\int \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi + \\ + \frac{c_2 \lambda_2}{4\pi r_2} \int\int\int \bar{y}(r, \vartheta, \varphi) \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi,$$

wo das erste Integral über eine Kugel vom Radius r_1, das zweite über eine vom Radius r_2 zu erstrecken ist — vorausgesetzt, daß diese Kugeln nicht durch die Elektroden geschnitten werden; tritt aber dieser Fall ein, so sind die Integrale nur über diejenigen Teile der Kugeln zu erstrecken, die innerhalb des Kondensators liegen, und es ist dann noch außerdem der eventuelle Beitrag, den der radioaktive Niederschlag an den Elektroden zu der Ionisation im betrachteten Punkte liefert, mit zu berücksichtigen. Die vierte Gleichung ist die Kontinuitätsgleichung für die stationäre, eindimensionale Strömung einer radioaktiven Flüssigkeit (geladenes Ra-A) mit Berücksichtigung der Diffusion. Die fünfte schließlich sagt aus, daß vom ungeladenen Ra-A ebensoviel pro Raum- und Zeiteinheit durch spontanen Zerfall verschwindet, als durch Wiedervereinigung des geladenen Ra-A und durch Diffusion hinzukommt. — Man sieht, wie schwer es sein müßte, das Problem in aller Strenge behandeln zu wollen. Wir machen daher zwei wesentlich vereinfachende Annahmen: erstens nehmen wir an $n_1 = n_2 = N$, d. h. $X = \text{const.}$, zweitens $N = \text{const.}$, und zwar aus folgenden Gründen. Wäre die Emanation allein im Kondensator vorhanden, so wäre die Ionisation in der Nähe der Elektroden geringer als in der Mitte, weil die in der Nähe der Elektroden zur Emission gelangenden α-Strahlen infolge der Störung durch die Elektroden nicht voll ihren Weg durchlaufen können und daher ihre ionisierende Wirkung nicht voll zur Geltung kommen kann. Wäre andererseits nur das Ra-A allein vorhanden, so wäre die Ionisation in der Nähe der Elektroden größer als in der Mitte, weil sich das Ra-A, (folglich auch seine Zerfallsprodukte) zum großen Teile an den Elektroden niederschlagen (allerdings im Falle der Anwesenheit eines elektrischen Feldes ungleich stark an beiden Elektroden). Sind nun Emanation und Ra-A gleichzeitig vorhanden, so wirken beide Effekte einander entgegen; daß sie sich gerade kompensieren, ist wohl nicht anzunehmen, aber immerhin ist es plausibel, daß der Fehler, der durch die Annahme $N = \text{const.}$ gemacht wird, nicht beträchtlich sein wird. Was die Annahme $X = \text{const.}$ betrifft, so läßt sich zu ihrer Rechtfertigung nur anführen, daß die Messungen des Verlaufes des Potentialgefälles in einem Plattenkondensator *(Child* und *Zeleny)* eine wohl merkliche aber nicht allzu große Erhöhung des Potentialgefälles an den Elektroden ergeben haben. Die nachstehenden Resultate sind jedenfalls als Näherungen zu betrachten, und es soll dem Experimente vorbehalten werden, die gemachten Angaben auf ihre Stichhaltigkeit hin zu prüfen, um dann eventuelle Korrekturen anzubringen. Unter den gemachten An-

nahmen vereinfachen sich die Gleichungen 4) und 5) — wenn man noch $cX = u$ setzt — folgendermaßen:

$$4a) \qquad D \frac{d^2}{dx^2}(zy) + u \frac{d}{dx}(zy) - \lambda_1 zy + \rho\lambda = 0$$

$$5a) \qquad D_0 \frac{d^2}{dx^2}[(1-z)y] - \lambda_1 (1-z)y + \alpha N z y = 0$$

Es erübrigt noch, die Randbedingungen für $x = 0$ und $x = h$ aufzustellen. Kommen die Ra-A-Teilchen in die unmittelbare Nähe der Elektroden, so werden sie von denselben adsorbiert; es entsteht infolgedessen ein Konzentrationsgefälle in der Nähe der Elektroden, und es wird im stationären Zustande stets ein Diffusionsstrom von Ra-A-Teilchen gegen die Elektroden fließen. Die Ursache der Adsorption wird zum Teil Molekular- zum Teil elektrischen Kräften zuzuschreiben sein, aber ohne auf die Natur der Adsorption näher einzugehen, können wir mit *Riecke*[1]) die infolge der Adsorption zum Niederschlag gelangenden Mengen des geladenen resp. ungeladenen Ra-A den unmittelbar an den Elektroden vorhandenen Dichten derselben proportional setzen; den Proportionalitätsfaktor nennen wir den Adsorptionskoëffizienten und bezeichnen ihn mit A für das geladene, mit A_0 für das ungeladene Ra-A. Indem wir nun aussagen, daß pro Flächen- und Zeiteinheit ebensoviel Materie den Elektroden durch Diffusion und event. durch den elektrischen Strom zugeführt wird, als durch die Adsorption zum Niederschlage gelangt, erhalten wir als Randbedingungen folgende Gleichungen:

$$6) \qquad D \cdot \frac{d}{dx}(zy)_{x=0} + u \cdot (zy)_{x=0} = A \cdot (zy)_{x=0}$$

$$7) \qquad -D \cdot \frac{d}{dx}(zy)_{x=h} - u \cdot (zy)_{x=h} = A \cdot (zy)_{x=h}$$

$$8) \qquad D_0 \cdot \frac{d}{dx}[(1-z)y]_{x=0} = A_0 [(1-z)y]_{x=0}$$

$$9) \qquad -D_0 \cdot \frac{d}{dx}[(1-z)y]_{x=h} = A_0 [(1-z)y]_{x=h}$$

Davon beziehen sich die Gleichungen 6) und 7) auf das geladene, 8) und 9) auf das ungeladene Ra-A. Die Randbedingungen für das geladene Ra-A vereinfachen sich bedeutend durch folgenden Umstand: Kommt ein geladenes Teilchen mit der Elektrode in Berührung, so gibt es seine Ladung ab und geht als geladenes Teilchen verloren; in unmittelbarer Nähe der Elektroden ist also die Dichte der geladenen Teilchen Null[2]). Es gelten also für das geladene Ra-A die Randbedingungen:

$$10) \qquad (zy)_{x=0} = (zy)_{x=h} = 0$$

Dagegen behalten die Randbedingungen für das ungeladene Ra-A ihre Form: das A_0 werden wir von vornherein als Funktion der Feldstärke betrachten müssen; kommt nämlich ein ungeladenes Ra-A-Teilchen in die Nähe einer geladenen Platte, so wird es

[1]) *E. Riecke*, Beitrag zur Lehre von der Luftelektrizität: IV. Über die Ionenadsorption an der Oberfläche der Erde. Annalen der Physik XII (1903), S. 81.

[2]) Vergl. *J. J. Thomson*, Conduction of Electricity through Gases, S. 20.

durch Influenz, resp. Polarisation (je nachdem das Teilchen als leitend oder dielektrisch betrachtet wird) von derselben angezogen, und zwar desto stärker, je höher der absolute Betrag des Potentials der Elektrode ist; A_0 (X) wird also voraussichtlich mit X zunehmen, aber es wäre wohl zwecklos, A_0 als Funktion von X theoretisch bestimmen zu wollen, da man doch von der Dielektrizitätskonstante eines Atoms nicht gut reden kann und da ferner die Molekularkräfte beim Vorgange der Adsorption eine nicht unbedeutende Rolle spielen dürften.

Nach Festsetzung der Randbedingungen (10), (8) und (9) lauten die Integrale der Differentialgleichungen (4a) und (5a) mit Berücksichtigung dieser Bedingungen folgendermaßen:

11) $$z\,y = \frac{\rho\lambda}{\lambda_1 + \alpha N}\left\{1 - C_1\, e^{r_1 x} - C_1\, e^{r_2 x}\right\},$$

wo

$$r_1 = -m + n,\ r_2 = -m - n,$$
$$m = \frac{u}{2D},\ n = \frac{1}{2D}\sqrt{u^2 + 4(\lambda_1 + \alpha N)D}$$

und

$$C_1 = \frac{1 - e^{r_2 h}}{e^{r_1 h} + e^{r_2 h}},\ C_2 = \frac{e^{r_1 h} - 1}{e^{r_1 h} - e^{r_2 h}};$$

dem Integrale 11) kann man eine handlichere Form geben:

11a) $$z\,y = $$
$$= \frac{\rho\lambda}{\lambda_1 + \alpha N}\cdot\frac{1}{\sinh nh}\left\{\sinh nh - e^{m(h-x)}\sinh nx - e^{-mx}\sinh n(h-x)\right\}$$

Nennen wir der Kürze halber die rechte Seite von (11) oder (11a) φ (x), so lautet das Integral der Differentialgleichung (5a):

12) . . . $$(1 - z)\,y = \frac{1}{2\nu}\cdot\frac{\alpha N}{D_0}\cdot\left\{e^{-\nu x}[\Phi_+(x) - \Phi_+(k)] - e^{\nu x}[(\Phi_-(x) - \Phi_-(k)]\right\},$$

wo $$\nu = \sqrt{\frac{\lambda_1}{D_0}}$$

und

$$\Phi_+(x) = \int e^{\mp\nu x}\varphi(x)\,dx = \frac{\rho\lambda}{\lambda_1 + \alpha N}\cdot e^{+\nu x}\left[\frac{1}{\mp\nu} - \frac{C_1 e^{r_1 x}}{r_1 \mp \nu} - \frac{C_2 e^{r_2 x}}{r_2 \mp \nu}\right];$$

ferner

$$\Phi_+(k) = \frac{1}{a_+^2 e^{+\nu h} - a_-^2 e^{-\nu h}}$$
$$\left\{a_+ a_- [\Phi_+(0) - \Phi_+(h)]\, e^{+\nu h} + a_+^2 \Phi_+(0)\, e^{+\nu h} - a_+^2 \Phi_+(h)\, e^{-\nu h}\right\},$$

wo wiederum

$$a_+ = D_0 + \frac{A_0}{\nu},\ a_- = D_0 - \frac{A_0}{\nu}.$$

Bezeichnet man die rechte Seite von 12) mit ψ (x), so ist also:

13) . . . $$y = \varphi(x) + \psi(x).$$

Uns interessiert vor allem die direkt der Messung zugängliche Flächendichte des Niederschlages von Ra-A an den Elektroden; im stationären Zustande (den wir ja überhaupt betrachten) bestimmen sich die Flächendichten des Niederschlages an der Kathode resp. Anode, σ_K resp. σ_A aus den Gleichungen:

14) . . . $$\lambda_1 \sigma_K = D \cdot \varphi'(0) + D_0 \cdot \psi'(0).$$

15) . . . $$\lambda_1 \sigma_A = D \cdot \varphi'(h) - D_0 \cdot \psi'(h).$$

die nichts anderes aussagen, als daß vom Ra-A-Niederschlage an den Elektroden ebensoviel pro Flächen- und Zeiteinheit zerfällt, als durch den Diffusionsstrom zugeführt wird. Das elektrische Feld führt unmittelbar der Kathode gar keine radioaktive Materie zu, denn der durch das elektrische Feld getragene Strom der Materie ist gleich uzy, es ist aber nach (10) $(zy)_{x=0} = 0$; der Einfluß des Feldes äußert sich mittelbar dadurch, daß er das Konzentrationsgefälle — und somit den Diffusionsstrom — des geladenen Ra-A an der Kathode vergrößert, an der Anode verringert. Es ist somit nach 11), 12), 14) und 15):

16) . . . $$\sigma_K = \frac{D}{\lambda_1} \cdot \frac{\rho\lambda}{\lambda_1 + \alpha N} \cdot \frac{m \sinh nh + n \cosh nh - ne^{mh}}{\sinh nh} +$$

$$+ \tfrac{1}{2} \cdot \frac{\alpha N}{\lambda_1} \cdot \frac{1}{a_+^2 e^{vh} - a_-^2 e^{-vh}} \{$$

$$\{a_+ (a_+ - a_-) [\Phi_-(h) - \Phi_-(0)] e^{vh} - a_- (a_- - a_+) [\Phi_+(h) - \Phi_+(0)] e^{-vh}\}$$

17) . . . $$\sigma_A = -\frac{D}{\lambda_1} \cdot \frac{\rho\lambda}{\lambda_1 + \alpha N} \cdot \frac{m \sinh nh - n \cosh nh + ne^{-mh}}{\sinh nh} -$$

$$- \tfrac{1}{2} \cdot \frac{\alpha N}{\lambda_1} \cdot \frac{1}{a_+^2 e^{vh} - a_-^2 e^{-vh}}$$

$$\cdot \{a_- (a_- - a_+) [\Phi_-(h) - \Phi_-(0)] - a_+ (a_+ - a_-) [\Phi_+(h) - \Phi_+(0)]\}$$

Es erscheinen also σ_K und σ_A als Funktionen von h, ρ, N, X; bestimmt man sie experimentell, so kann man aus den Formeln 16) und 17) durch Auflösen dieser transzedenten Gleichungen — etwa mittels einer graphischen Methode) die Ionenkonstanten des geladenen und des ungeladenen Ra-A berechnen. Ist $X = 0$, so ist $\sigma_K = \sigma_A$ aus Symmetriegründen (was sich übrigens aus den Formeln 16), 17) verifizieren läßt). Ist X sehr groß, so wird:

18) . . . $$\sigma_K = \frac{D}{\lambda_1} \cdot \frac{\rho\lambda}{\lambda_1 + \alpha N} [2n(n - m)h - (n - m)]$$

19) . . . $$\sigma_A = \frac{D}{\lambda_1} \cdot \frac{\rho\lambda}{\lambda_1 + \alpha N} \cdot (n - m)$$

und mit wachsendem X nähern sich diese Ausdrücke den Grenzen:

20) . . . $$\lim_{x=\infty} \sigma_K = \frac{\rho\lambda}{\lambda_1} \cdot h$$

21) . . . $$\lim_{x=\infty} \sigma_A = 0,$$

d. h. also: ist das elektrische Feld genügend stark, so schafft es die gesamte, im Kondensatorraume entstehende Ra-A-Menge zur Kathode. Geht man also von der Potentialdifferenz Null aus und steigert dieselbe, so sollen die Flächendichten σ_K, σ_A von einem gewissen gemeinsamen Anfangswerte zu-, resp. abnehmen und sich asymptotisch einem Maximalwerte, resp. der Null nähern. Dies entspricht aber nicht vollkommen

den Tatsachen, es hat nämlich *Schmidt* beobachtet, daß σ_A sich mit wachsender Spannung nicht der Null, sondern einem gewissen Minimalwerte (zirka 2 % des Maximalwertes von σ_K) nähert. Zur Erklärung dieser Abweichung von der hier entworfenen Theorie kann man wohl die beiden oben erwähnten *Schmidt*'schen Annahmen heranziehen, zwischen denen eine experimentelle Entscheidung folgendermaßen möglich sein wird. Entweder gibt es negativ geladene Ra-A-Teilchen, dann stellt der Minimalwert von σ_A, multipliziert mit λ_1, die gesamte, im Kondensatorraume in der Zeiteinheit entstehende Menge des negativ geladenen Ra-A dar, und es müßte dann der Minimalwert von σ_A proportional mit h wachsen; oder aber es kommt der minimale Niederschlag an der Anode dadurch zustande, daß es in der unmittelbaren Nähe derselben Ra-A-Teilchen mit so großer Geschwindigkeit gibt, daß sie dem elektrischen Felde widerstehen, und dann müßte der Minimalwert von σ_A von h unabhängig sein. Würden schließlich beide Annahmen teilweise zutreffen, so müßte sich dies in der Art der Abhängigkeit des Minimalwertes des σ_A von h kundgeben.

Wir wollen noch näher den Fall $X = 0$ betrachten. In diesem Falle kommt der Niederschlag an den Elektroden nur infolge der Adsorption und Diffusion zustande und eignet sich daher besonders zum Studium derselben. Es ist dann:

$$22) \ldots \quad \sigma_K = \sigma_A = \sigma = \frac{\rho\lambda}{\lambda_1 + \alpha N}\left\{\frac{D}{\lambda_1} \cdot n \operatorname{tgh}\frac{nh}{2} + \frac{A_0}{\nu^2} \cdot \frac{\alpha N}{\lambda_1} \cdot \frac{D D_0}{\alpha N D_0 - \lambda_1 (D - D_0)} \cdot \right.$$
$$\left. \cdot \frac{n_2\left[D_0 \sinh \nu h + \frac{2 A_0}{\nu}\sinh^2\frac{\nu h}{2}\right] - \nu n \operatorname{tgh}\frac{nh}{2}\left[\frac{A_0}{\nu}\sinh \nu h + 2 D_0 \cosh^2\frac{\nu h}{2}\right]}{\left(D_0^2 + \frac{A_0^2}{\nu^2}\right)\sinh \nu h + 2\frac{D_0 A_0}{\nu}\cosh \nu h}\right\}$$

Lassen wir bei konstantem ρ und N das h variieren, so ist für $h = 0$ auch $\sigma = 0$, mit wachsendem h nimmt σ zu und nähert sich asymptotisch dem Maximalwerte:

$$22a) \ldots \quad \lim_{h=\infty} \sigma = \frac{\rho\lambda}{\lambda_1 + \alpha N}\left\{n \cdot \frac{D}{\lambda_1} + \frac{A_0}{\nu} \cdot \frac{\alpha N}{\lambda_1} \cdot \frac{D D_0}{\alpha N D_0 - \lambda_1 (D - D_0)} \cdot \frac{n^2 - \nu n}{D_0 \nu + A_0}\right\}$$

Wäre $N = 0$ (was selbstverständlich unmöglich ist), so wäre

$$\sigma = \frac{\rho\lambda}{\lambda_1} \cdot \frac{1}{n} \cdot \operatorname{tgh}\frac{nh}{2};$$

mit wachsendem N nimmt der Beitrag, den das geladene Ra-A zu σ liefert, ab, dagegen der von dem ungeladenen Ra-A gelieferte zu; für $N = \infty$ wird σ gleich dem zweiten Bestandteile des Ausdruckes 22). Wird außerdem noch $h = \infty$, so nähert sich σ der Grenze:

$$22b) \ldots \quad \lim_{N=\infty,\, h=\infty} \sigma = \frac{\rho\lambda}{\lambda_1} \cdot \sqrt{\frac{D_0}{\lambda_1}} \cdot \frac{A_0}{\sqrt{\lambda_1}\, D_0 + A_0}$$

Schmidt hat beobachtet, daß das Ra-B und Ra-C sich auch direkt aus der Luft — wenn auch in geringem Maße — an dem Drahte niederschlagen und nicht allein aus dem bereits niedergeschlagenen Ra-A entstehen. Man wäre versucht, diesen Effekt durch Diffusion der Ra-B- und Ra-C-Teilchen zu deuten, jedoch ist dieser Effekt so klein, daß eine experimentelle Prüfung voraussichtlich erfolglos wäre.

Experimente zum Zwecke der Bestimmung der Ionenkonstanten des Ra-A nach obiger Methode beabsichtige ich demnächst auszuführen.

Nachtrag.

Erst nachdem ich diese Arbeit bereits abgeliefert hatte, ist mir eine Arbeit von *A. Debierne*[1]) zu Gesichte gekommen, in welcher der Verfasser das Zustandekommen des Ra-A-Niederschlages in Abwesenheit eines elektrischen Feldes durch Diffusion deutet und über diesbezüglich angestellte Versuche berichtet. Zunächst hat er gefunden, daß infolge der großen Anfangsgeschwindigkeit, die die Ra-A-Atome bei ihrem Entstehen erhalten, bei atmosphärischem Drucke kein merklicher Beitrag zum Niederschlage geliefert wird; zweitens hat er die Flächendichte des Niederschlages σ bei verschiedenen Plattenabständen h gemessen und gefunden, daß sich σ mit wachsendem h einem Grenzwerte nähert, daß aber dieser Grenzwert $\sigma_{max.}$ schon bei wesentlich kleinerem h erreicht wird, als er theoretisch unter Zugrundelegung $D = 0 \cdot 1$ gefolgert hat, und daß der Abstand h, bei dem der Grenzwert von σ erreicht wird, wesentlich von der Konzentration der Emanation abhängt, was seine Theorie nicht vorausgesehen hat. Nun ist zu beachten, daß *Debierne* bei seinen Berechnungen die Wiedervereinigung der geladenen Ra-A-Teilchen mit Luftionen nicht berücksichtigt hat; mit unseren Formeln sind die von *Debierne* erhaltenen experimentellen Resultate wohl in Einklang zu bringen. Hätte er auch die absoluten und nicht nur die relativen Werte der von ihm gemessenen Flächendichten σ und der Konzentrationen der Emanation angegeben, so könnte man daraus die Konstanten D, α, A_0, D_0 berechnen; aber auch ohne eine genauere quantitative Diskussion der Resultate kann man einsehen, daß man unter Zugrundelegung unserer Theorie nicht zur Annahme gezwungen ist, daß der Diffusionskoëffizient von Ra-A von anderer Größenordnung ist, als derjenige der Luftionen; denn setzt man $A_0 = 0$, so ist

$$\sigma = \frac{\rho\lambda}{\lambda_1} \cdot \frac{1}{n} \cdot \operatorname{tgh} \frac{nh}{2};$$

nimmt man dann für D und α die Werte an, die für Luftionen gelten, also etwa $D = 0 \cdot 03$ und $\alpha = 10^{-6}$, so ist — wenn die Konzentration der Emanation eine derartige ist, daß $N = 10^5$ — schon für $h = 2 \cdot 5$ cm, $\sigma = 0 \cdot 98\ \sigma_{max.}$, bei einem Plattenabstand von 25 mm wird der Grenzwert von σ nahezu erreicht — wie es *Debierne* beobachtet hat; wird ρ und somit N also auch n vergrößert, so wird der Plattenabstand h, bei dem der Grenzwert von σ erreicht wird, verkleinert — wiederum in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Debierne*. Aber auch wenn sich $A_0 > 0$ erweisen sollte, so ist die Abnahme des h, bei dem $\sigma_{max.}$ nahezu erreicht wird, mit wachsendem ρ und folglich N zu erwarten; denn ohne Zweifel kommt den rekombinierten Ra-A-Teilchen wegen ihrer größeren Masse ein kleinerer Diffusionskoëffizient zu; je größer nun N wird, desto größer wird die Anzahl der rekombinierten Ra-A-Teilchen auf Kosten der Anzahl der geladenen Ra-A-Teilchen; der Beitrag, den die ungeladenen Ra-A-Teilchen zu σ liefern, erreicht aber bei einem kleineren h, als der durch die geladenen Ra-A-Teilchen gelieferte, den Grenzwert, folglich wird der Abstand h, bei dem der Grenzwert von σ erreicht wird, mit wachsender Ionisation abnehmen. Zur vollständigen Bestätigung unserer Theorie ist aber die Kenntnis der absoluten Werte der gemessenen Flächendichten des Ra-A-Niederschlages und der Konzentrationen der benützten Emanation notwendig.

---

[1]) Sur le dépôt de la radioactivité induite du radium. Le Radium **6**. (1909). Nr. 4. und Beibl. zu den Ann. d. Ph. **33**. Nr. 23.

EINE BEZIEHUNG ZWISCHEN DER CHEMISCHEN KONSTITUTION UND DEM OPTISCHEN DREHUNGSVERMÖGEN DER ZUCKER-LAKTONE.

Von *C. S. Hudson.*

A. Hypothese.

Das starke optische Drehungsvermögen der zahlreichen Zuckerarten ist hinreichend bekannt. Während aber die durch Reduktion entstehenden Alkohole und die durch Oxydation gebildeten Säuren den Lichtstrahl nur schwach ablenken, zeichnen sich die verschiedenen Glucoside und Laktone durch ein relativ großes Drehungsvermögen aus. So findet man z. B. bei den beiden Formen der Glucose ein Drehungsvermögen von 109° und 20°, bei den Methylglucosiden 157° und —32°, bei den Gluconsäurelaktonen 68°, bei der Gluconsäure selbst aber nur — 2°, und bei dem Sorbitol, dem aus der Glucose entstehenden Alkohol, finden wir überhaupt kein optisches Drehungsvermögen.

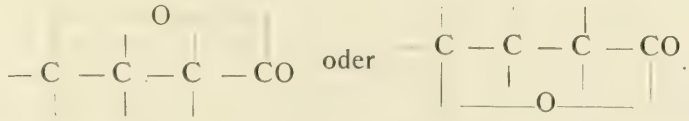
Die bisher für diese Verbindungen üblichen chemischen Konstitutionsformeln wurden so gewählt, daß man durch sie die chemischen Reaktionen, welcher diese Körper fähig sind, auszudrücken imstande ist. So hat man gegenwärtig für die Zucker und Glucoside angenommen, daß sie einen Laktonring besitzen, während man einen solchen bei den entsprechenden Alkoholen und Säuren nicht annahm. Dieser Annahme entsprechend hat man einen analogen Parallelismus zwischen Konstitution und optischem Drehungsvermögen den theoretischen Spekulationen zugrunde gelegt. Die nachfolgende Tabelle I gibt uns zunächst hierüber einigen Aufschluß. Die entsprechenden Daten sind alle der bisherigen Fachliteratur entnommen und zeigen u. a., daß die Zucker, Glucoside und Laktone, welche alle den Laktonring enthalten, starkes Drehungsvermögen besitzen. Scheinbare Ausnahmen bilden nur das β-Methylgalactosid, die β-Xylose, die α-Rhamnose; jedoch dürften diese Ausnahmen durch innere Kompensationen zu erklären sein, da die entsprechenden α- oder β-Isomeren dieser drei Verbindungen stark drehend sind.

Tabelle I.

Zucker		Glucosid		Lakton		Säure	Alkohol	
d-Glucose	α 109°, β 52°	Methyl	α 157°, β —32°	Gluconsäure	68°	— 2°	Sorbitol	0°
d-Galactose	α 140°, β 53°	Methyl	α 196°, β 0°	Galactonsäure	—72°	— 11°	Dulcitol	0°
l-Arabinose	α 76°, β 184°	Benzyl	215°	Arabonsäure	—74°	— 8°	Arabitol	0°
d-Manose	α 76°, β — 14°	Methyl	— 79°	Manonsäure	54°	?	Mannitol	0°
d-Xylose	α 100°, β — 8°	Methyl	α 152°, β —66°	Xylonsäure	83°	— 7°	Xylitol	0°
l-Rhamnose	α < — 7°, β > 31°	Methyl	— 62°	Rhamnonsäure	— 35°	— 8°	Rhamnitol	11°

Zucker		Glucosid		Lakton		Säure	Alkohol
l-Ribose	?	?		Ribonsäure	— 18 °	?	Adonitol 0
d-Mannoheptose	85 °	?		Mannoheptonsäure	— 74 °	?	Mannoheptitol — 1 °
Rhodeose	86 °	Aethyl	30 °	Rhodeonsäure	76 °	?	?
d-Talose	?	?		Talonsäure		?	Talitol 0,2 °
d-Gulose	?	?		Gulonsäure	— 55 °	?	Sorbitol 0 °
α-Galaheptose	?	?		α-Galaheptonsäure	— 52 °	?	α-Galaheptilol 0 °
β-Galaheptose	— 22 °	?		β-Galaheptonsäure	?	?	?
α-Gluco-octose	— 51 °	?		α-Gluco-octonsäure	46 °	?	α-Gluco-octilol 2 °
d-Manno-nonose	50 °	?		Manno-nononsäure	— 41 °	?	?
d-Gala-octose	— 40 °	?		Galaoctonsäure	64 °	?	?

Anderseits wissen wir, daß die Alkohole und Säuren der Zuckergruppe die Lichtstrahlen nur schwach ablenken; man hat also einen genügenden Anhalt zu sagen, daß die Laktonringstruktur mitbedingend ist für die Ursache starker optischer Aktivität. Wenn man weiter bedenkt, daß das Drehungsvermögen der erwähnten Alkohole und Säuren im Vergleich zu den Verbindungen unserer Gruppe, die den Laktonring enthalten, sehr stark ist, so ist der Schluß nicht unberechtigt zu sagen, das optische Drehungsvermögen der Zuckerarten wird bedingt durch die Anwesenheit des Laktonringes. In unserer jetzigen Formelsprache bestehen zwei Möglichkeiten, den Laktonring darzustellen, nämlich:



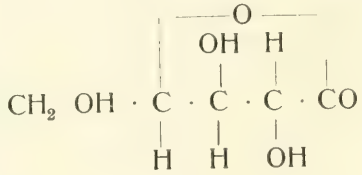
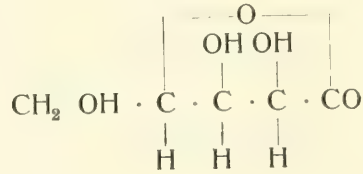
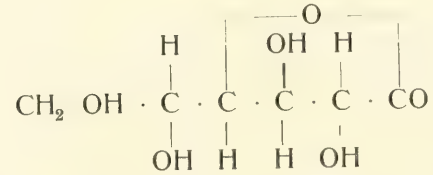
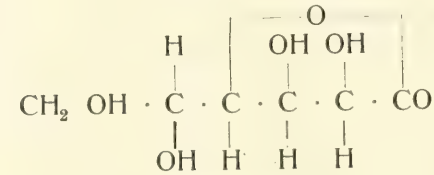
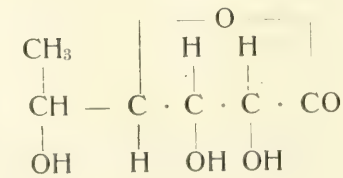
Dementsprechend können wir annehmen, daß die Lage des Laktonringes bestimmend ist für das Vorzeichen der optischen Aktivität. Die Lage des Laktonringes wird aber bestimmt durch die Stellung, welche die OH-Gruppe zu dem γ-Kohlenstoffatome vor der Ringschließung hatte. Hieraus möchte ich folgende Hypothese ableiten: *Der Laktonring bei rechtsdrehenden Laktonen befindet sich auf der entgegengesetzten Seite wie bei linksdrehenden u. zw. wird die Lage des Laktonringes bestimmt durch die ursprüngliche Lage der OH-Gruppe zum γ-Kohlenstoffatom.*

B. Prüfung der Hypothese.

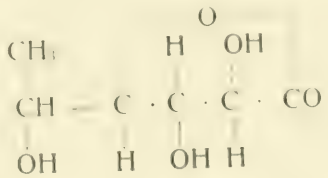
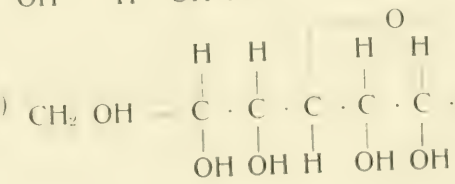
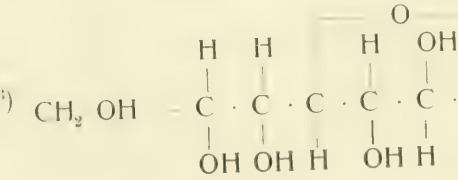
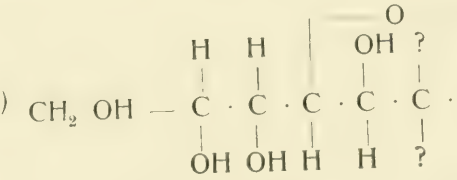
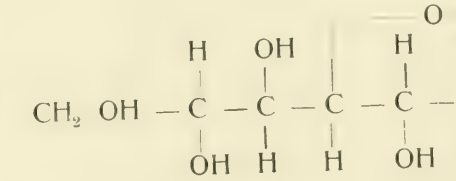
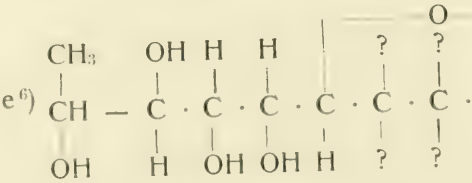
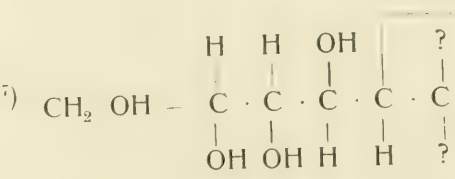
In der Tabelle II finden wir neben den Strukturformeln von 24 Laktonen einbasischer Zuckersäuren die entsprechenden optischen Drehungsvermögen; das sind sämtliche bis jetzt bekannten Laktone der Zuckerreihe. In der letzten Spalte sind bequemlichkeitshalber die Lagen der betr. Laktonringe angegeben, d. h. ob sich dieser Ring oberhalb oder unterhalb der Kohlenstoffkette befindet.

Tabelle II.

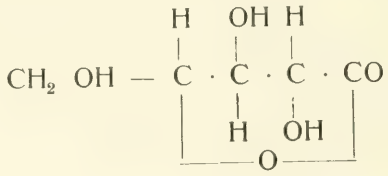
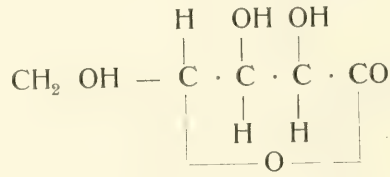
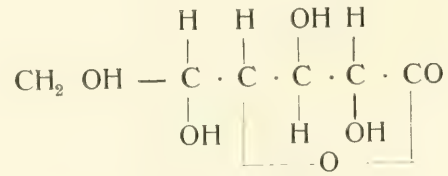
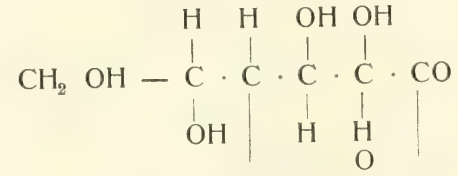
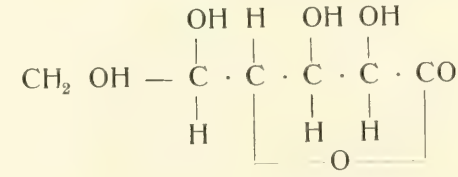
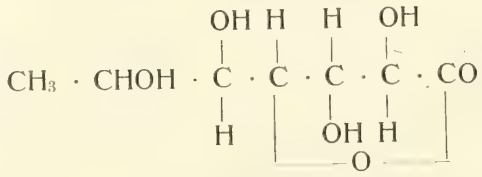
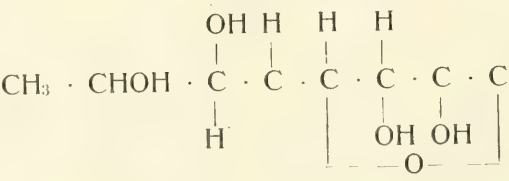
Parallelismus zwischen dem Vorzeichen der optischen Aktivität und der Konfiguration der Zuckerlaktone.

Laktone	E. Fischers Konfiguration	Drehungs-Vermögen	Ring-stellung
l-Arabonsäure [1])		— 74°	Oberhalb
l-Ribonsäure [2])		— 18°	„
d-Galactonsäure [3])		— 78°	„
d-Talonsäure [4])		— ? (gross)	„
l-Rhamnonsäure [5])		— 39°	Oberhalb

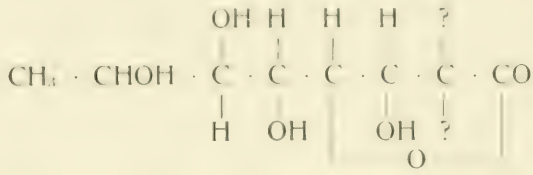
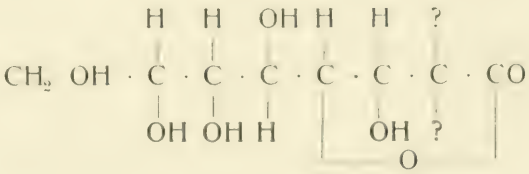
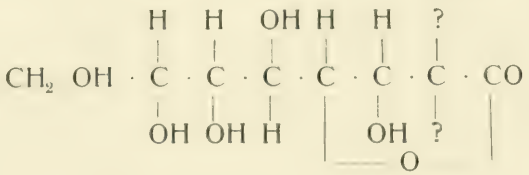
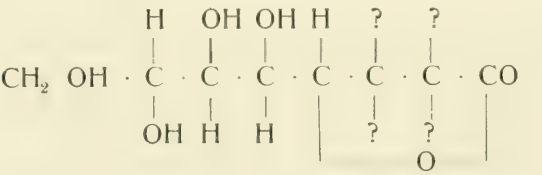
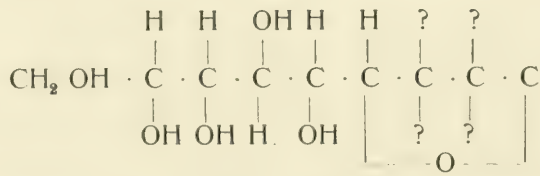
[1]) *E. Fischer* und *Piloty*, Ber., *24*, 4219 (1891).
[2]) Ibid., *24*, 4217 (1891).
[3]) *Ruff* und *Franz*, Ber., *35*, 948 (1902).
[4]) *E. Fischer*, Ibid., *24*, 3624 (1891).
[5]) *Rayman*, Ibid., *21*, 2048 (1888).

Laktone	E. Fischers Konfiguration	Drehungs-Vermögen	Ring-stellung
l-Isorhamnonsäure [1]		— 62°	„
d-α-Glucoheptonsäure [2]		— 55°	„
d-β-Glucoheptonsäure [3]		— 68°	„
d-Mannoheptonsäure [1]		— 74°	„
d-Galaheptonsäure [5]		— 52°	„
l-Rhamno-octonsäure [6]		— 51°	„
d-Manno-octonsäure [7]		— 44°	Oberhalb

[1] *E. Fischer* und *Herborn*, Ber., *29*, 1964 (1891).
[2] *Kiliani*, Ibid., *19*, 770 (1886).
[3] *E. Fischer*, Ann. 270, 85 (1892).
[4] *E. Fischer* und *Passmore*, Ber., *23*, 2228 (1890).
[5] *E. Fischer*, Ann. *288*, 143 (1895).
[6] *E. Fischer* und *Piloty*, Ber., *23*, 3109 (1890).
[7] *E. Fischer* und *Passmore*, Ber., *23*, 2234 (1890).

Laktone	E. Fischers Konfiguration	Drehungs-Vermögen	Ring-stellung
d-Xylonsäure [1])		+ 83°	Unterhalb
d-Lyxonsäure [2])		+ 82°	„
d-Gluconsäure [3])		+ 68°	„
d-Mannonsäure [4])		+ 54°	„
l-Gulonsäure [5])		+ 56°	„
l-α-Rhamnohexonsäure [6])		+ 84°	„
l-β-Rhamnohexonsäure [7])		+ 43°	„

[1]) *Tollens* und *Weber*, Zeitsch. Ver. Zuckerindustrie, *49*, 953.
[2]) *E. Fischer* und *Bromberg*, Ber., *29*, 583 (1896).
[3]) *Schnelle* und *Tollens*, Ann., *271*, 74.
[4]) *E. Fischer* und *Hirschberger*, Ber., *22*, 3222 (1889).
[5]) *Thierfelder*, Zeitschr. f. physiol. Ch., *15*, 75 (1891); E. Fischer, Ber. *24*, 526 (1891).
[6]) *E. Fischer* und *Piloty*, Ber., *23*, 3104 (1890).
[7]) *E. Fischer* und *Morell*, Ibid., *27*, 389 (1894).

Laktone	E. Fischers Konfiguration	Drehungs-Vermögen	Ring-stellung
l-α-Rhamnoheptonsäure[2])		+ 56°	Unterhalb
d-α-Gluco-octonsäure[3])		+ 46°	„
d-β-Gluco-octonsäure[4])		+ 24°	„
d-α-Gala-octonsäure[5])		+ 64°	„
d-α-Gluco-nononsäure[6])		+ (?) (gross)	„

Aus vorstehender Tabelle ersehen wir, daß unsere Hypothese in dem bis jetzt vorliegenden Tatsachenmaterial nicht eine einzige Ausnahme hat, wonach die Laktone, welche den Laktonring über der Kette haben, linksdrehend sind, während alle anderen, die den Laktonring unter der Kohlenstoffkette haben, die Lichtebene nach rechts ablenken.

C. Anwendung der Hypothese für die Bestimmung der Konstitution der Zuckerarten.

Da unsere Annahme durch das bisher bekannt gewordene Tatsachenmaterial wohl begründet wird, so ist es zulässig, die neue Hypothese bei der Bestimmung der Con-

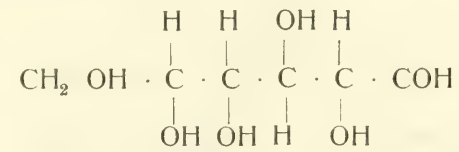
---

[1]) *E. Fischer* und *Piloty*, Ber., *23*, 3107 (1890).
[2]) *E. Fischer*, Ann., *270*, 94 (1892).
[3]) Ibid., *270*, 101 (1892).
[4]) Ibid., *288*, 149 (1895).
[5]) Ibid., *270*, 103 (1892).

figuration der Zuckerarten zu verwenden. Wenn auch eingewandt werden kann, daß der eben angedeutete Weg nichts anderes sei als das Resultat unserer Schlüsse nach rückwärts zu verfolgt, so existieren andererseits Verbindungen, bei denen unsere Methode ganz bestimmte Rückschlüsse über die Konstitution zulässt. So können wir z. B. die Konstitution der Monose auf zwei von einander unabhängigen Wegen bestimmen, u. zw. 1., aus der Kenntnis, wie wir sie aus der Cyanidsynthese oder deren Umkehr ableiten, oder 2., aus der Kenntnis der Drehungsrichtung der Laktone der einbasischen Zuckersäuren. Bei den Ketonzuckern können Daten der letzteren Art deshalb nicht erlangt werden, weil diese Zucker keine Säuren resp. Laktone bilden und deren Struktur sich durch diese Methode allein nicht ermitteln läßt.

Die Stereo-Konfiguration der d-Glucose. Mit Hilfe der Cyanidsynthese resp. deren Umkehr haben wir folgende Bildungsreihe: d-Erythrose —> d-Arabinose —> d-Glucose —> d-Glucoheptose —> d-Glucooktose. Die Laktone der von diesen Zuckern abgeleiteten einbasischen Säuren (s. Tabelle 2) haben folgende Drehungsvermögen: d-Arabonsäure + 74°, d-Gluconsäure + 68°, d-Glucoheptonsäure — 68°, d-Glucooktonsäure + 46°. Schreibt man die Kohlenstoffkette der Oktose $CH_2OH.\overset{(1)}{C}.\overset{(2)}{C}.\overset{(3)}{C}.\overset{(4)}{C}.\overset{(5)}{C}.\overset{(6)}{C}.\overset{(7)}{C}$, so bemerkt man, daß dieses Lakton ein positives Drehungsvermögen besitzt, der Laktonring also unter der Kette liegt und mit dem γ-Kohlenstoffatom 4 zusammenschließt. Das H Atom an 4 liegt darnach über der Kette.

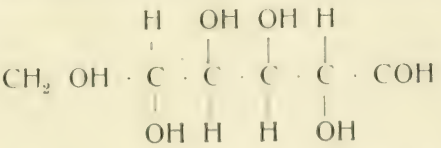
Bei der Heptose wird aus gleichen Gründen und, weil dieser Zucker ein negatives Drehungsvermögen besitzt, das H Atom an dem γ-Kohlenstoff 4 unterhalb der Kette liegen. Ähnliches zeigen die Drehungsvorzeichen der beiden anderen Laktone, und da die Kohlenstoffe 1, 2, 3, 4 sämtlich asymmetrischen Bau haben, so wird man die Glucose wie folgt schreiben können:



Diese Formel ist aber identisch mit der von *Emil Fischer* aus rein chemischen Tatsachen abgeleiteten.

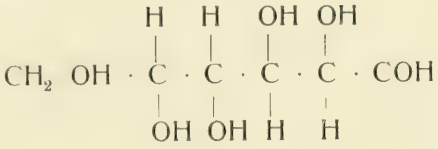
Was hier von der d-Glucose gezeigt wurde, läßt sich analog auch für die Strukturen der d-Arabinose und d-Erythrose entwickeln.

Die Stereo-Konfiguration der d-Galactose. Die Cyanidsynthese hat hier folgende Reihe ergeben: d-Lyxose —> d-Galactose —> d-Galaheptose —> d-Galaoctose. Die entsprechenden optischen Werte der auf diese Verbindungen bezügl. einbasischen Säuren sind folgende (vergl. hierzu Tabelle 2): d-Lyxonsäure + 82°, d-Galactonsäure — 78°, d-Galaheptonsäure — 52°, d-Galaoctonsäure + 64°. In analoger Weise, wie bei der Konfigurationsbestimmung der d-Glucose, erhält man aus diesen optischen Werten, daß bei der Strukturformel der Galactose das Wasserstoffatom über den Kohlenstoffen 1 und 4, sowie unter 2 und 3 angelagert sein muß.



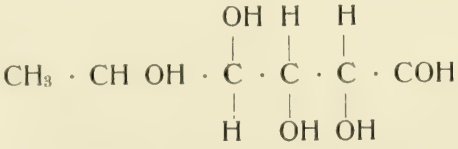
Diese Formel ist aber identisch mit der von *Fischer* für die Galactose aufgestellten. Die entsprechende Stereokonfiguration der d-Lyxose ergibt sich dann ohne weiteres aus der obigen Formel.

Die Stereokonfiguration der d-Mannose. In diesem Falle ergab die Cyanidreaktion folgende Serie: d-Arabinose —> d-Mannose —> d-Mannoheptose —> d-Mannooctose, und die entsprechenden Aktivitätswerte für die Laktone der diesbezügl einbasischen Säuren sind folgende (vergl. hierzu Tabelle 2): d-Arabonsäure + 74°, d-Mannonsäure + 54°, d-Mannoheptonsäure — 74°, d-Mannooctonsäure — 44°. In diesem Falle ergibt die Schlußfolgerung, daß die Konfiguration der Mannose das Wasserstoffatom unter den Kohlenstoffatomen 3 und 4 sowie über 1 und 2 gebunden hält, die Stereoformel also wie folgt zu schreiben ist:



Auch diese Formel ist wieder identisch mit der von *Emil Fischer* abgeleiteten.

Die Stereokonfiguration der Rhamnose. Nach *Emil Fischer* hat dieser Methylpentosezucker die folgende Stereoformel:



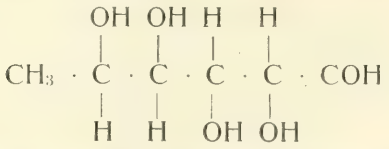
jedoch konnte der Berliner Forscher die Stereostruktur des ersten asymmetrischen Kohlenstoffatoms nicht einwandfrei beweisen. Es war interessant zu sehen, ob in diesem Falle, wo der rein chemische Weg versagt, unsere neue Methode zum Ziele gelangt. Formulieren wir die Kohlenstoffkette der Rhamnose wie folgt:

$$CH_3 . \underset{(1)}{C} . \underset{(2)}{C} . \underset{(3)}{C} . \underset{(4)}{C} . \underset{(5)}{C},$$

und nehmen wir Bezug auf die durch die Cyanidreaktion gegebene Serie: Methyltetrose —> Rhamnose —> Rhamnohexose —> Rhamnoheptose und berücksichtigen wir die entsprechenden optischen Werte: Methyltetronsäure — 47°, [1]) Rhamnonsäure — 35°, Rhamnohexonsäure + 84° und Rhamnoheptonsäure + 56°, so gelangen wir zu dem Schlusse, daß das Wasserstoffatom in der Kohlenstoffkette über 3 und 4 und unter 1 und 2 zu stehen kommt, was folgender Konfigurationsformel für die Rhamnose entspricht:

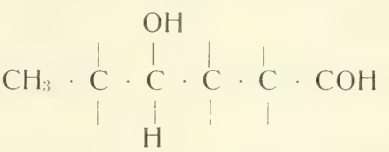
---

[1]) *Ruff* und *Kohn*, Ber., *35*, 2362.
[2]) *Winther*. Ber., *28*, 3000.



Diese Formel stimmt überein mit *Emil Fischer's* Struktur, soweit die Kohlenstoffatome 2, 3 und 4 in Betracht kommen; unsere Formel zeigt aber weiter, daß die bisher zweifelhafte Stellung des Wasserstoffs beim Kohlenstoffatome 1 nunmehr als festgestellt betrachtet werden kann. Hieraus ergibt sich, daß Rhamnose ein Reduktionsprodukt der l-Mannose ist. Es ist vielleicht interessant, hier zu erwähnen, daß bereits *Winther*[2]) früher die von uns hier bewiesene Konfiguration für diesen Zucker angenommen hatte; er leitete seine Annahme von der Tatsache her, daß die Rhamnose von *Tate's* Bacillus angegriffen wurde.

Partielle Stereokonfiguration der Rhodeose und Fucose. Von der als Rhodeose bekannten Methylpentose läßt sich ein Lakton mit einem Drehungsvermögen von -76^0[1]) ableiten, dessen Struktur auf Grund dieser Tatsache und bezugnehmend auf den Gang unserer obigen Uberlegung wie folgt formuliert werden kann:



Hieraus folgt ohne weiteres, daß der optische Antipode, die Fucose, der Formel nach das Spiegelbild der Rhodeose darstellt.

D. Nachweis der Lage des Laktonringes.

Aus den bisherigen Darstellungen geht zur Genüge hervor, daß die Laktonbildung in erster Linie von der Stellung des γ-Kohlenstoffatoms abhängt, desgleichen daß der Parallelismus zwischen der Lage des Laktonringes und dem Vorzeichen der optischen Drehung der Laktone auf der Annahme basiert, daß dieser Ring mit Hilfe des γ-Kohlenstoffatoms gebildet wird. Würde man annehmen, daß irgend ein anderes Kohlenstoffatom der Kohlenstoffkette die Laktonbildung veranlassen könnte, so würde der gezeigte Parallelismus selbst nicht annähernd bestehen. Bei Annahme z. B., daß das α-Kohlenstoffatom dasjenige sei, welches die Laktonringbildung begünstigte, erhielten wir nur sieben Fälle zur Bestätigung, aber acht zur Widerlegung unserer Hypothese und n neun Fällen blieb die Stereokonfiguration überhaupt zweifelhaft. Ähnlich liegen die Fälle, wenn man das β- oder δ-Kohlenstoffatom an Stelle des γ-Kohlenstoffes in Beziehung zur Laktonringbildung bringen würde. Wir glauben, daß die vierundzwanzig Bestätigungen, welche bei Annahme des γ-Kohlenstoffs gefunden wurden, hinreichend und genügend sind, die Hypothese als diskutierbar zu bezeichnen, welche wir im ersten Abschnitt dieser kurzen Abhandlung aufgestellt haben.

[1]) *Votocek,* Zeitschr. Zuckerindustr. Böhm. *25,* 297 (1902).

BÜCHER-BESPRECHUNGEN.

1) **W. Wien: Ueber Elektronen.** Vortrag gehalten auf der 77. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Meran. Zweite, stark vermehrte Auflage. Verlag von G. B. Teubner, Leipzig, 1909. 39 Seiten. Preis broch. 1,40 Mk.

Dieser seinerzeit mit großem Beifall aufgenommene Vortrag liegt jetzt, $3^1/_2$ Jahre nachdem er in Meran gehalten, in zweiter Auflage vor. Die rastlose Arbeit auf dem Gebiete der Elektronentheorie und die dadurch verursachten zahlreichen Änderungen sind fast lückenlos berücksichtigt worden, namentlich gilt dies von der sogen. Relativitätstheorie, welche in der neuen Auflage ausgedehnte Berücksichtigung gefunden. *W.*

2) **Julius Schmidt: Synthetisch-organische Chemie der Neuzeit.** Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig, 1908. X und 185 Seiten. Preis 5,50 Mk.

Die vorliegende Brochüre des bekannten Stuttgarter Chemikers bringt eine gut getroffene Auswahl aus dem Riesengebiete der modernen Synthesen organischer Substanzen. Dem jüngeren Fachgenossen, der sich über die Materie vorbereitend orientieren will, dürfte die klar und übersichtlich geschriebene Arbeit von Vorteil sein. *W.*

3) **Otto Sackur: Die chemische Affinität und ihre Messung.** Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig, 1908. VIII und 129 Seiten. Preis 4 Mk.

Die Aufgaben und Ziele der Affinitätsforschung und die Wege zu ihrer Lösung in übersichtlicher Form den Fachgenossen vorzuführen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit. In sechs Kapiteln behandelt der Verfasser die historische Entwickelung des Affinitätsbegriffes, den Begriff der maximalen Arbeit und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, die Berechnung der Affinität aus dem Betrage der Umsetzung, die elektrische Methode der Affinitätsmessung, Affinität und Temperatur und endlich die Ergebnisse der Affinitätsmessung. Ref. konnte bei der Lektüre des Buches nichts Wesentliches finden, was ihn verhindern könnte, dasselbe den Lesern dieser Zeitschrift zu empfehlen. *W.*

4) **Mathematisch-Physikalische Schriften für Ingenieure und Studierende.** Herausgegeben von **E. Jahnke.** Von dieser Sammlung liegen uns weitere vier Bände vor:

5. **Eugen Jahnke** und **Fritz Emde: Funktionentafeln mit Formeln und Kurven.** Mit 53 Textfiguren, VI und 176 Seiten. Preis 6 Mk.

6, I. II. **W. v. Ignatowsky: Die Vectoranalysis und ihre Anwendungen in der theoretischen Physik.** 2 Teile (VI und 112), (IV und 123 Seiten). Preis je 2,60 Mk.

7. **H. E. Timerding: Theorie der Kräftepläne.** Mit 46 Textfiguren, VI und 99 Seiten. Preis 2,60 Mk.

5. Die Verfasser dürften sich durch die Publikation dieser Tabellensammlung nicht nur den Dank der Physiker und Ingenieure, sondern auch der Mathematiker verdient haben, indem sie viele sonst nur schwer zugängliche Tafeln von Transzendenten einem größeren Leserkreise leicht zugänglich machten. Da es vielfach erwünscht ist, rasch und bequem den Verlauf einer Funktion zu überblicken, so haben die Verfasser die Zahlentafeln in Kurven umgesetzt, welche sicherlich dazu beitragen, daß man sich in den Zahlentafeln rascher zurechtfindet. Im Durchschnitt haben sich die Verfasser auf 4 geltende Stellen beschränkt, so dass also die Zahlen bis auf 0,1 bis 1 Promille genau sind. Besonderen Dank verdient die Verlagshandlung, welche die schöne Tabellensammlung für relativ billiges Geld bei vorzüglicher Ausstattung den Fachgenossen zugänglich gemacht hat.

6, I, II. Obwohl namentlich in den letzten Jahren manch brauchbares Buch über die Vectoranalysis erschienen ist, dürfte doch das vorliegende Werk der Jahnkeschen Sammlung seinen Weg ins

Publikum finden. Von den beiden Bändchen behandelt das erstere die Vectoranalysis als selbständige Disziplin, während der zweite Band die Anwendungen auf physikalische Fragen diskutiert. Die Darstellung ist so gehalten, daß jeder Leser, dem die Infinitesimalrechnung vertraut ist, die Rechnungen leicht verfolgen kann. Eine Formelzusammenstellung am Schlusse des ersten Heftes erleichtert den Gebrauch des Werkes.

7. Das Werk *Timerdings* enthält einen Versuch, die Theorie der Kräftepläne im Zusammenhange darzustellen. Die Infinitesimalrechnung ist vom Verfasser ganz beiseite gelassen, außer der Elementargeometrie sind nur noch die ersten Elemente der Geometrie herangezogen worden. Das Schwergewicht des vorliegenden Buches liegt auf theoretischer Seite, in dem geometrischen Interesse der behandelten Fragen. Den Schluss bildet eine Literaturzusammenstellung zum Nachweis der benutzten Quellen und als Wegweiser zur weiteren Orientierung auf dem behandelten Gebiete. *W.*

5) **Woldemar Voigt: Magneto- und Elektrooptik**. Mit 75 Textfiguren, XII und 396 Seiten. Verlag von G. B. Teubner in Leipzig, 1908. Preis 14,— Mk.

Das vorliegende Buch ist aus Vorlesungen entstanden, welche Verfasser vor einigen Jahren an der Göttinger Universität gehalten hat. Der Inhalt des Werkes teilt sich nach einer kurzen Einleitung in folgende 10 Kapitel: Der Faraday-Effekt (Seite 3—40), der Zeemann-Effekt (Seite 40—98), die Theorie der magnetischen Effekte für normale isotrope Körper (Seite 99—184), Versuch einer Theorie der komplizierteren Typen des Zeemann-Effektes (Seite 186—215), Magneto-optische Effekte an absorbierenden Krystallen (Seite 217—258), der Magneto-optische Kerr-Effekt (Seite 262—287), die Elektronentheorie des magnetischen Kerr-Effektes (Seite 289—324), elektrische Wirkungen in isotropen und anisotropen Körpern (Seite 325—335), Eigenschwingungen gebundener Elektronen bei Einwirkung eines elektrischen Feldes (Seite 352—373), Elektronentheorie der elektrooptischen Effekte (Seite 374—396). Aus dieser kurzen Inhaltsangabe dürfte der Plan des Autors bei Abfassung seines Werkes am besten ersichtlich sein; einige Artikel, wie die Darstellung der Elektronentheorie gehört mit zu dem besten, was die deutsche Literatur auf diesem Gebiete aufzuweisen hat. Für das Spezialgebiet der Magneto- und Elektrooptik dürfte das *Voigt*'sche Buch als »Standard«-Werk zu bezeichnen sein. *W.*

6) **Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie**. Siebente, gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von *C. Friedheim*. Verlag von Carl Winters Buchhandlung in Heidelberg.

Band I, Abteilung 1. XXXIV und 888 Seiten. (1907.) Preis 38,— Mk. *Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase,* bearbeitet von *W. Prandl* in München.

Stickstoff bearbeitet von *W. Schenk* in München.

Schwefel bearbeitet von *Br. Linne* in Berlin und *F. Ephraim* in Bern.

Selen bearbeitet von *Br. Linne* in Berlin.

Band I, Abteilung 2. XXX und 441 Seiten, (1909.) Preis 18,— Mk.

Fluor, Chlor, Brom, Jod, bearbeitet von *Hugo Dietz* in Brünn und *H. Steinmetz* in München.

Band II, Abteilung 1. XXVII und 712 Seiten. (1906.) Preis 23,— Mk.

Kalium, Rubidium, Caesium, Lithium, Natrium, bearbeitet von *Fr. Ephraim* in Bern.

Band II, Abteilung 2. XXXVI und 726 Seiten. (1909.) Preis 31,— Mk.

Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium, bearbeitet von *Fr. Ephraim* in Bern und *H. Steinmetz* in München.

Band III, Abteilung 2. LIV und 1135 Seiten. (1908.) Preis 47,— Mk.

Radioaktive Stoffe, bearbeitet von *Rich. Lucas* in Leipzig.

Vanadin, bearbeitet von *W. Prandl* in München.

Mangan, Arsen, Antimon, bearbeitet von *Fritz Ephraim* in Bern.

Tellur, Wismut bearbeitet von *W. Prandl* in München.

Von dem auf 6 Bande resp. 13 Abteilungen berechneten Werke liegen dem Referenten die oben näher bezeichneten zur Besprechung vor. Vor etwa Jahresfrist konnten wir in dieser Zeitschrift über das Parallelwerk von *R. Abegg* und *Fr. Auerbach* (»Ion« Vol. I. p. 295) aus dem S. Hirzelschen Verlag berichten und auf dessen Vorzüge und Eigenheiten hinweisen. Obwohl beide Werke dasselbe Gebiet zur Darstellung bringen, schließt doch keins das andere aus. Während das Werk von *Abegg-Auerbach* mehr die physico-chemische Seite der Elemente in abgeschlossenen Monographien bietet, strebt *Gmelin-Kraut* möglichst Vollständigkeit aller bis jetzt beschriebenen anorganischen Verbindungen an, und so ergänzen sich beide zu einem wohl nur selten versagenden Quellenwerke. Man kann solchem umfangreichen Werke keine bessere Kritik geben, als dass die erstrebte Vollständigkeit wohl ausnahmslos erreicht worden ist. Als Nachschlagewerk für den wissenschaftlich und praktisch arbeitenden Chemiker unentbehrlich, könnte man höchstens den etwas hohen Preis desselben buchhändlerisch unpraktisch finden, da dieser der weiteren Verbreitung, die dem Werke aufs innigste zu wünschen ist, im Wege steht. Anderseits muß auf die vorzügliche buchhändlerische Ausstattung hingewiesen werden. Sollte es nicht möglich sein, die einzelnen Elemente in für sich abgeschlossenen Monographien einzeln käuflich zu machen? Wohl hat Jeder das Verlangen, solches Werk komplett zu besitzen, aber nicht Jeder ist in der Lage, mehrere Hundert Mark für dasselbe festzulegen. Namentlich der ein bestimmtes Element bearbeitende Student dürfte Käufer der Einzelmonographien werden, der jetzt für das Gesamtwerk als Käufer in den meisten Fällen ausgeschlossen ist. *W.*

7) **Rudolf Ruer**: **Metallographie in elementarer Darstellung**. XII und 312 Seiten mit 127 Abbildungen und 5 Tafeln. Verlag von Leopold Voss in Hamburg. 1907. Preis 10 M.

Das vorliegende Buch ist aus der *Tammann*'schen Schule hervorgegangen und verrät auf jeder Seite die Schule des Meisters. Verfasser behandelt von den metallographischen Methoden, wie zu erwarten, die thermische Analyse und deren theoretische Grundlagen am ausführlichsten und doch in elementarer Weise. Die gewählten Einzelfälle sind sehr ausführlich behandelt, Schmelzdiagramme werden reichlich gegeben, auf die Phasenregel ganz verzichtet. Letztere wird nur kurz am Schlusse des Buches gestreift.

Der kürzere zweite Teil des Buches behandelt die Praxis der thermischen Analyse und die Strukturuntersuchung. Das Buch dürfte trotz seiner elementaren Darstellung Bedeutung für die metallographische Forschung bekommen. Die buchhändlerische Ausstattung ist eine vorzügliche. W.

8) **Kurt Arndt**: **Technische Anwendungen der physikalischen Chemie.** IV und 304 Seiten mit 55 Textabbildungen. Verlag von Mayer & Müller in Berlin, 1907. Preis 7 M.

Die Wichtigkeit der Beziehungen zwischen Wissenschaft und Technik tritt auch in der modernen physikalisch-chemischen Literatur zu Tage. Das vorliegende Werk des Berliner Gelehrten trägt diesen Beziehungen Rechnung, wenn man auch Probleme mit behandelt findet, welche etwas abseits vom Wege liegen, wie die Seite 184 behandelten polymorphen Zustände des Schwefels und des Benzophenons. Auch was Verfasser Seite 151 und 152 von der *Linde*'schen Luftverflüssigung sagt, dürfte nicht ohne Widerspruch bleiben. Trotzdem ist das Buch eine empfehlenswerte Bereicherung der technischen Literatur und kann mit gutem Gewissen in die Hände der Leser gelegt werden. W.

9) **Julius Schmidt**: **Jahrbuch der organischen Chemie. III. Jahrgang**, die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1909. XX und 469 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart, 1910. Preis 14 M.

In relativ kurzer Zeit ist es dem Verfasser gelungen die umfangreiche Literatur des Jahres 1909 für sein „Jahrbuch" zu verarbeiten, und auch der Verlag verdient Anerkennung für die schnelle Drucklegung und Publikation. Der neue Jahrgang ist um ca. 25 Seiten stärker als der vorhergehende und dürfte im Wesentlichen alles enthalten, was das Jahr 1909 uns an Arbeiten auf dem Gebiete der Kohlen-

stoffverbindungen gebracht hat. Der Hauptwert des Buches liegt in seiner raschen Veröffentlichung; die die gut lesbare Darstellung bei möglichster Vollständigkeit der zu referierenden Arbeiten kommt erst in zweiter Linie in Betracht.

Das Buch erspart viel Mühe und Zeit beim Nachschlagen der betr. Literatur; sein Erscheinen ist mit Freude zu begrüßen. W.

10) **O. D. Chwolson**: **Traite de Physique**. Ouvrage traduit sur les éditions russe et allemande par E. Davauz. Edition revue et considérablement augmenté par l'Auteur, suivie de Notes sur la Physique théorique par E. Cosserat et F. Cosserat, avec une préface de E. H. Amagat.

Librairie Scientifique A. Hermann, Paris.

Tome I, fascicule IV. Acoustique. Mit 84 Figuren im Texte. Seite 874 bis 1092. 1908. Preis 8 Fr.

Tome III, fascicule I. Thermométrie. Capacité calorifique, Thermochimie, Conductibilité calorifique. VII und 408 Seiten, 126 Figuren im Texte. 1909. Preis 13 Fr.

Tome IV, fascicule I. Champ électrique constant. VIII und 430 Seiten, mit 165 Figuren im Texte. 1910. Preis 12 Fr.

Von der französischen Ausgabe des rühmlichst bekannten Chwolson'schen Physikwerkes liegen uns die obigen drei Teile bis jetzt zur Besprechung vor. Ein Vergleich mit der deutschen Ausgabe des Werkes ergibt sehr bald, daß es sich nicht um eine bloße Übersetzung des Buches handelt, sondern daß unter völliger Wahrung der Eigenart der Chwolson'schen Originalarbeit die französischen Autoren sich bemüht haben, das Werk mit den letzten Erfahrungen der Physik zu vervollständigen. Hierdurch dürfte die französische Ausgabe des Chwolson, soweit sich dies aus den vorliegenden drei Heften ersehen läßt, das modernste Lehrbuch der Physik in der französischen Literatur darstellen. Nach Abschluß des Werkes hoffen wir, ausführlicher auf dasselbe zurückkommen zu können. W.

11) **Herbert Freundlich: Kapillarchemie**. Eine Darstellung der Chemie der Kolloïde und verwandter Gebiete. VIII und 591 Seiten, mit 75 Illustrationen im Texte. Verlag der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H. 1909. Preis 15 M.

Die Literatur über Kolloïdchemie beginnt bereits ziemlich umfangreiche Dimensionen anzunehmen, ein Beweis, daß dieses Spezialgebiet zurzeit äußerst lebhaft bearbeitet wird. Wenn auch die Erfolge der zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete, soweit die Praxis in Betracht kommt, kaum zu spüren sind und die theoretischen Spekulationen noch die Vorhand haben, so möchten wir das Bedürfnis nach zusammenfassenden Darstellungen doch nicht in Abrede stellen. Nach dem Verfasser ist die Aufgabe der Kapillarchemie, *„die Zusammenhänge zwischen den Erscheinungen an Grenzflächen einerseits, den stofflichen Eigenschaften und chemischen Vorgängen anderseits darzustellen"*. Vom Standpunkte dieser *„Grenzflächenchemie"* wird nun das theoretische Gebäude der Kolloïdchemie dargestellt und dürfte hier im wesentlichen alles das Hierhergehörige zu finden sein. Leider werden die wichtigen Anwendungen auf technische Probleme nur gestreift, obwohl gerade nach dieser Richtung viel zu leisten übrig bleibt und eine diesbezügliche Darstellung ein direktes Bedürfnis wäre. Sollte dem Buche eine neue Auflage beschieden sein, so könnte es für weitere Kreise, namentlich denjenigen der Technik, an Bedeutung gewinnen, wenn der jetzt so kurz behandelte Abschnitt C wesentlich erweitert würde.

Wer die Theorie der Kolloïdchemie in interessanter Weise behandelt kennen lernen will, dem kann das Buch des Leipziger Privatdozenten aufs angelegentlichste empfohlen werden. W.

American Chemical Journal.

Edidet by

Ira Remsen

President of the Johns Hopkins University.

This Journal contains original articles by American chemists; reviews of works relating to chemistry: reports on progress in the various departments of chemistry: and items of general interest to chemists. Twelve numbers of about 100 pages each are published annually, at regular intervals, and form two volumes. A number is issued each month. The subscription price is Dollar 5.00 a year in advance; single numbers 50 cents; and foreign subscriptions Dollar 5.50 per year in advance; this includes postage.

Editorial communications should be addressed to the Editor, IRA REMSEN, Baltimore, Md.

Communications concerning subscriptions should be addressed to the Johns Hopkins Press, Baltimore, Md.

Cl. Riefler

Fabrik mathematischer Instrumente

Nesselwang u. München.

Präzisions- Reisszeuge,
Astronomische Präzisions-Uhren,
Nickelstahl-Präzisions- Pendel.

St. Louis 1904
Paris 1900
Lüttich 1905
} Grand Prix.

Illustrierte Preislisten gratis.

RIVISTA DI SCIENZA

(SCIENTIA)

Revue internationale de synthès scientifique

Direktion: G. BRUNI — A. DIONISI — F. ENRIQUES

A. GIARDINA — E. RIGNANO.

La *Rivista di Scienza (Scientia)* à été fondée en vue de contrebalancer les fâcheuz effets des spécialisations scientifiques à outrance. Elle publie de articles qui se rapportent aux branches diverses de la recherche théorique, depuis les mathématiques jusqu'à la sociologie, et qui tous sont d'un intérêt général; elle permet ainsi à ses lecteurs de se tenir au courant de l'ensemble du mouvement scientifique contemporain.

Scientia paraît quatre fois par an par livraisons de 200 à 220 pages, formant, à la fin de chaque année, deux beaux volumes de 400 à 440 pages imprimés en caractères neufs et sur papier de choix.

A partier de Janvier 1909 *Scientia* joint au texte principal portant les articles dans la langue de leurs auteurs **un supplément avec la traduction française de tout les articles originaux allemands, anglais et italiens.** La revue est ainsi complètement accessible à tous les lecteurs pui, outre leur propre langue, connaissent la seule langue française.

On est prié d'adresser les *demandes d'abonnements:* pour l'Italie, à Nicola Zanichelli, éditeur à Bologne; pour la France, les Colonies françaises, la Suisse Romande et la Belgique, à Félix Alcan, éditeur à Paris; pour l'Allemagne, l'Autriche, la Hollande, la Danemark, la Suisse Allemande, la Suède et la Norvège, à Wilhelm Engelmann, éditeur à Leipzig; pour l'Angleterre et les Pays Anglais en général, à Williams et Norgate, éditeurs à Londres.

Prix de l'abonnement:

Italie L. **20** — Union Postale **25** frs. — Mk. **20** — **20** s.

DIRECTION ET ADMINISTRATION: *Milano (Italie)-Via Aurelio Saffi II.*

Inhalt des vorliegenden Heftes.

Seite

1. Max Trautz: Bericht über die Tribolumineszenz 77
2. Mdme. Curie und A. Debierne: Über Polonium 128
3. A. Reychler: Die chemische Mechanik und der Colloidalzustand 131
4. A. Reychler: Über die Adsorption von gewissen Basen durch die lösliche Stärke 135
5. A. Reychler: Über die Adsorption von SO_2-Gas durch Wolle, Kautschuk etc. . 136
6. Jakob Salpeter: Über eine Methode zur Bestimmung der Ionen-Konstanten des RA-A 138
7. C. S. Hudson: Eine Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und dem optischen Drehungsvermögen der Zucker-Laktone 148

Bücherbesprechungen:

1. W. Wien: Ueber Elektronen 157
2. Julius Schmidt: Synthetisch-organische Chemie der Neuzeit 157
3. Otto Sackur: Die chemische Affinität und ihre Messung 157
4. Mathematisch-Physikalische Schriften für Ingenieure und Studierende. Herausgegeben von E. Jahnke 157

5. Eugen Jahnke und Fritz Emde: Funktionentafeln mit Formeln und Kurven.

6. W. v. Ignatowsky: Die Vectoranalysis und ihre Anwendungen in der theoretischen Physik.

7. H. E. Timerding: Theorie der Kräftepläne.

5. Woldemar Voigt: Magneto- und Elektrooptik 158
6. Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie 158
7. Rudolf Ruer: Metallographie in elementarer Darstellung 159
8. Kurt Arndt: Technische Anwendungen der physikalischen Chemie 159
9. Julius Schmidt: Jahrbuch der organischen Chemie. III. Jahrgang 159
10. O. D. Chwolson: Traite de Physique 160
11. Herbert Freundlich: Kapillarchemie 160